

**Національна академія наук України**  
**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Хань Вей**

УДК 621.35.035; 621.355

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**Формування вуглецевих та оксидних наноструктур для  
відновлювальної енергетики: моделювання та експериментальні  
дослідження**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні  
фізико-математичні науки

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

\_\_\_\_\_ Хань Вей

Науковий консультант Гогоці Юрій Григорович, доктор фізико-математичних наук,  
професор

КИЇВ – 2019

## АНОТАЦІЯ

Хань Вей, Формування вуглецевих та оксидних наноструктур для відновлюваної енергетики: моделювання та експериментальне дослідження. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. – Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробці та моделюванню наноструктурованих вуглецевих, оксидних і композитних матеріалів для їх практичного використання у енергозберігаючих, енергогенеруючих чи енергоперетворюючих пристроях, а також для створенні сучасних екологічно безпечних технологій для енергетичної сфери. З точки зору фізики та хімії поверхні розглядаються можливості впливу на технологічно важливі характеристики матеріалів для суперконденсаторів, газових сенсорів, каталізаторів, електро- та фотокаталізаторів, люмінофорів і напівпровідників за рахунок наноструктурування та прийомів інтерфейс інженерії.

Проведено огляд літератури щодо сучасної класифікації вуглецевих наноматеріалів, принципів їх одержання та використання для енергозберігаючих технологій. Розглянуто прогрес використання наноструктурованих оксидних і вуглецевих систем для створення нового покоління мікро- і гібридних суперконденсаторів, електро- та фотокаталізаторів розкладу води, каталізаторів нейтралізації шкідливих транспортних чи промислових вихлопів та їх ідентифікації, енергоперетворюючих технологій, люмінофорів та напівпровідники для енергозбереження. Значний акцент зроблено на подальших перспективах поєднання існуючих досягнень з можливістю залучення джерел відновлювальної енергетики для оптимізації експлуатації енергетичних систем чи створення портативних пристроїв для мобільної електроніки.

При розробці суперконденсаторів високої питомої ємності та потужності на основі активованого вугілля, базуючись на одержаних в роботі експериментальних даних, було запропоновано теоретичну модель, яка пояснює нелінійну залежність внутрішнього опору суперконденсаторів від товщини електродного шару електроду. Проведені розрахунки дозволяють достовірно передбачати ряд параметрів електродів симетричних суперконденсаторів і оптимізувати їх товщину для досягнення максимальної енергоефективності за відомих характеристик вуглецевого матеріалу. В результаті є можливим прогнозування технологічних параметрів таких суперконденсаторів в залежності від конструкційних особливостей.

Розглянуто методи вдосконалення отримання пористого активованого вугілля на основі природної сировини та виявлено додаткові можливості збереження первинних волокнистих мікроструктур з унікальною морфологією наноструктури. Показано, що допування нітрогеном таких матеріалів сприяє підвищенню їх специфічної електрохімічної ємності та стабільності, що є сприятливими факторами

практичного використання цього вугілля для суперконденсаторів з поліпшеними характеристиками.

Запропоновано низку оригінальних стратегій і способів одержання мезопористих наноструктурованих електродних матеріалів для суперконденсаторів на основі поліанілінів з покращеними електрохімічними характеристиками. Показано, що ключовим параметром для отримання ефективних електрохімічних властивостей у таких системах є умови окисної полімеризації аніліну, правильний підбір співвідношень аніліну та реагенту-окисника і температура полімеризації. Зазначені фактори безпосередньо впливають на морфологію наноструктури, яка обумовлює електрохімічну стабільність і ефективність зарядних перетворень. Електродні матеріали також було створено на основ композитів, шляхом покриття поверхні відновлених графенів (rGO) чи вуглецевих нанотрубок наноструктурованим поліанілінів, що дозволило поєднати високу провідність нановуглецевого матеріалу з специфічною ємністю поліанілінів. У таких системах виявлено синергію між графеном і поліаніліном, яка виникає у процесі зарядка-розрядка електроду, а також підвищену механічну стійкість, що дозволило створити гнучкі твердотільні суперконденсатори. Шляхом нанесення на поверхню гнучких суперконденсаторів провідних плівок сенсорного матеріалу (зокрема поліпіролу) дозволило створити газові сенсори. В такий спосіб виготовлені стабільні газові сенсори з високою селективною чутливістю до визначення парів етилового спирту, що дозволило розробити портативну систему поточного моніторингу.

Досліджено композиції MXene-ів типу  $Ti_3C_2T_x$  (2D наносітки, де T – функціоналізовані –OH, –O та –F групи) з графен-оксидом. Розроблено метод модифікування MXene-ів (MERPD метод), що дозволяє отримувати стабільні колоїдні розчини MXene-ів в органічних розчинниках та його стійкі до механічних деформацій плівки на струмопровідних поверхнях. Показано, що поєднання 2D наноструктур графенів і MXene-ів у певних пропорціях дозволяє поліпшити низку електрохімічних характеристик плівок з можливістю створення ефективних електродів для суперконденсаторів. Цей ефект зумовлено виникненням синергії, що реалізується у результуючій підвищеній провідності та збільшеній доступності іонів електроліту до електрохімічно-активних центрів. Створені на основі зазначених композицій плоскі та гнучкі суперконденсатори мають високу стабільну специфічну ємність та не втрачають своїх характеристик при механічних деформаціях (суперконденсатори зберігають більш як 98% ємності після 20000 циклів зарядка-розрядка).

Отримано низку нових наноформ оксидів *d*-металів та їх композицій з вуглецевими матеріалами, що розглядаються як основи електродних матеріалів для гібридних суперконденсаторів. Зокрема, запропоновано вирощування 2D листоподібних наноструктур  $MnO_2$  та послідовних  $MnO_2-Ni(OH)_2$  нанокмпозицій на поверхні струмоприймачів. З'ясовані фактори, які впливають на формування морфології та однорідність 2D-структур цього типу, що безпосередньо пов'язано з підвищенням площі поверхні та електрохімічними характеристиками. Показано, що зазначений тип морфології є сприятливим для дифузії іонів у водних

суперконденсаторах, а зібрані модельні пристрої асиметричних суперконденсаторів демонструють високу енергетичну ємність та стабільність у часі. Також розроблено нові наноккомпозити типу  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  з високою питомою поверхнею і пористістю. Такі системи визначаються високою питомою ємністю (на рівні  $451 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ , щільність струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ ) та високою стабільністю зарядка-розрядка, а їх працездатність підтверджена зібраними модельними суперконденсаторами. Як результат, було показано, що використання різних електрохімічно активних форм оксидів-гідроксидів металів у рамках однієї наноструктури є перспективним шляхом до поліпшення практично важливих характеристик гібридних суперконденсаторів.

З метою створення електрокаталізаторів та фотоанодів розкладу води досліджено особливості отримання 1D, 2D та комбінованих 3D наноструктур на поверхні струмоприймачів. Показано, що швидкість осадження карбонат-гідроксидів на підкладках є основним фактором, який впливає на морфологію отриманих 1D чи 2D наноструктур. На прикладі 1D наноструктурованого фосфіду  $\text{NiCoP}$  (загострені нанодроти) показано, що такий тип морфології сприяє високій каталітичній ефективності у реакції виділення кисню та водню при електролізі води. Створений біфункціональний електрокаталізатор забезпечує щільність струму  $20 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  вже при різниці потенціалів  $1,64 \text{ В}$ . Такі високі характеристики обумовлені як хімічним складом, так і морфологією наноструктури, яка одночасно забезпечує розвинену площу поверхні, так і швидкий транспорт електронів від поверхні каталізатора до струмоприймача.

Запропоновано стратегію створення вискоефективних фотоанодів для розкладу води, що використовує принципи інтерфейс-інженерії у пошаровій збірці електроду. Послідовне комбінування шарів фото- ( $\text{BiVO}_4$ ) та електрокаталізаторів (оксиди/гідроксиди  $d$ -металів) у гетероструктури дозволило суттєво підвищити ефективність виділення кисню у фотохімічній реакції розкладу води в порівнянні з відомими прототипами. Комплекс проведених теоретичних розрахунків показав, що такий результат є наслідком формування низько-енергетичного інтерфейсу між шарами каталізаторів, який сприяє швидкому транспорту носіїв заряду та підвищує поглинання світла.

При створенні нових каталізаторів для зниження рівню шкідливих викидів у атмосферу транспортними засобами та підприємствами енергетичного сектору (нітрозні гази, сажа, оксид карбону (II)) розглянуто низку наноформ оксидних систем та їх композитів ( $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0 - 0,15$ ;  $\text{WO}_3\text{--TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--WO}_3$ ;  $\text{Ir--Fe(OH)}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ). Для одержаних мезопористих керамік і наночастинок виявлено підвищену каталітичну активність і стійкість у порівнянні з відомими промисловими прототипами. Наявність цих властивостей також підтверджено теоретичними розрахунками і є наслідком наноструктуризації каталізаторів.

Розроблено методи одержання наноструктурованих 3D сіток молібдатів  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , що моно- чи комбіновано леговані РЗЕ ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  чи  $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ ). Досліджено вплив розмірних параметрів наноструктуризації на люмінесцентні властивості отриманих молібдатів та показано, що наноструктурованість може суттєво збільшувати інтегровану інтенсивність люмінесценції та пригнічувати ефект



концентраційного гасіння. З'ясовано, що така поведінка пов'язана зі зменшенням локального теплового ефекту, який реалізується завдяки наявності періодичної макропористої структури.

З метою поглиблення розуміння особливостей формування люмінесцентного випромінювання наночастинками, використавши варіаційний метод, проведено розрахунки залежності енергії основного стану екситону від радіуса сферичних наночастинок  $Y_2O_3$ , оточених суцільною діелектричною оболонкою. Запропоновано теоретичну модель, яка добре корелює з експериментальними результатами. Проведені розрахунки виявили, що для наночастинок з радіусом менше 5 нм домінуючою енергією для екситонів є кінетична, а при більшому радіусі – пріоритетним є вклад кулонівської енергії. Внесок енергії екситон-фононної взаємодії є незначним для частинок всіх розмірів.

Досліджено гетероматеріали типу ядро-оболонка для системи CdTe-CdS. Для таких напівпровідникових матеріалів показано, що збільшення товщини оболонки CdS спричиняє зміну типу електронно-діркового механізму фотозбудження та визначає перехід між енергетичною передачею заряду від типу I до типу II.

Вивчено механізм генерації і перенесення заряду у гібридних сонячних елементах типу полімер/CdTe (полімери *p*-феніленвінелінового типу) для водних розчинів. Показано, що нанокристали CdTe у поєднанні з полімерами можуть створювати ефективну транспортну систему носіїв заряду, що обумовлює перспективи таких розробок у пристроях сонячної енергетики. Виявлено, що поява CdS на поверхні наночастинок CdTe значно блокує перенос заряду полімером до електроду та, відповідно, є одним з критичних факторів подальшого підвищення продуктивності при створенні гібридних сонячних батарей.

Отримані у роботі результати є важливими як з точки зору подальшого поглиблення фундаментальних знань фізики і хімії поверхні, так і для практичних розробок, першочергово при створенні і вдосконаленні пристроїв відновлювальної енергетики. Одержані закономірності та розробки можуть бути застосовані у різних виробничих сферах, зокрема при вдосконаленні суперконденсаторів, каталізаторів, сенсорів, електро- та фотокаталізаторів, напівпровідників, люмінофорів та ін.

**Ключові слова:** наносистеми, вуглецеві матеріали, оксиди, композити, електродні матеріали, електрохімічні властивості, суперконденсатори, сенсори, каталізатори, електрокаталізатори, фотокаталізатори, напівпровідники.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Zhang H., Han J., Niu X., Han X., Wei G., **Han W.** Study of synthesis and catalytic property of  $WO_3/TiO_2$  catalysts for NO reduction at high temperatures // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2011. Vol. 350. P. 35–39.
2. Wang L., Wang H-Y., Gao B-R., Pan L-Y., Jiang Y., Chen Q-D., **Han W.**, Sun H-B. Transient absorption spectroscopic study on band-structure-type change in

- CdTe/CdSe-shell quantum dots // IEEE Journal of Quantum Electronics. 2011. Vol. 47. № 9. P. 1177–1184.
3. Peng Y., Li J., Chen L., Chen J., Han J., Zhang H., **Han W.** Alkali metal poisoning of a CeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub> catalyst used in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: An experimental and theoretical study // Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46. P. 2864–2869.
  4. Liu Q., Song H., **Han W.** Size dependence of ground-state energy of the excitons in spherical Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Opt. Commun. 2012. Vol. 285. P. 3116–3121.
  5. Wang C., Xiao G., Sui Y., Yang X., Liu G., Jia M., **Han W.**, Liu B., Zou B. Synthesis of dendritic iridium nanostructures based on the oriented attachment mechanism and their enhanced CO and ammonia catalytic activities // Nanoscale. 2014. Vol. 6. P. 15059–15065.
  6. Cui S., Zhu Y., Xu W., Zhou P., Xia L., Chen X., Song H., **Han W.** Self-assembly and modified luminescence properties of NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> inverse opals // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. P. 13293–13298.
  7. Wang L., Wang H-Y., Wei H-T., Zhang H., Chen Q-D., Xu H-L., **Han W.**, Yang B., Sun H-B. Unraveling charge separation and transport mechanisms in aqueous-processed polymer/CdTe nanocrystal hybrid solar cells // Adv. Energy Mater. 2014. №9. P. 1301882.
  8. Cui S., Xu W., Zhu Y., Chen X., Zhou D., Yin Z., Song H., **Han W.** Highly modified spontaneous emission in NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> inverse opal photonic crystals // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 104862–104869.
  9. Pang M., Long G., Jiang S., Ji Y., **Han W.**, Wang B., Liu X., Xi Y. One pot low-temperature growth of hierarchical δ-MnO<sub>2</sub> nanosheets on nickel foam for supercapacitor applications // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 161. P. 297–304.
  10. Niu X., Zhou L., Hu X., **Han W.** Mesoporous Ce<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels: Synthesis, characterization and catalytic application in simultaneous removal of soot particulate and NO // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 52595-52601.
  11. Pang M., Long G., Jiang S., Ji Y., **Han W.**, Wang B., Liu X., Xi Y., Wang D., Xu F. Ethanol-assisted solvothermal synthesis of porous nanostructured cobalt oxides (CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) for high-performance supercapacitors // Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 280. P. 377–384.
  12. Xi Y., Wei G., Liu X., Pang M., Liu L., Yang Y., Ji Y., Izotov V.Yu., Klyui N.I., **Han W.** Enhancing the cycling stability of the polyaniline hybrids benefited from the hollow manganese dioxide/acetylene black skeleton // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 290. P. 361–370.
  13. Liu X., Dai X., Wei G., Xi Y., Pang M., Izotov V., Klyui N., Havrykov D., Ji Y., Guo Q., **Han W.** Experimental and theoretical studies of nonlinear dependence of the internal resistance and electrode thickness for high performance supercapacitor // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. P. 45934.
  14. Zhao X., Wei G., Zhu Y., Xi Y., Pang M., Li J., Yang Y., Guo Q., **Han W.** Doped-polyaniline mesoporous prepared by a fast hybrid oxidation polymerization treatment:

- Apromising supercapacitor electrode material // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2017. Vol. 9. P. 508-514.
15. Yang T., Xi Y., Zhu Y., Li J., Pan X., Izotov V. Yu., Guo Q., **Han W.** Black aspergillus-derived highly porous carbon fibers for capacitive applications // *J. Mater.Sci.: Mater. Electron.* 2017. P. 17592–17600.
  16. Yang Y., Xi Y., Li J., Wei G., Klyui N.I., **Han W.** Flexible supercapacitors based on polyaniline arrays coated graphene aerogel electrodes // *Nanoscale Research Letters.* 2017. Vol. 12. P. 394–402.
  17. Li L., Lou Z., **Han W.**, Chen D., Jiang K., Shen G. Highly stretchable micro-supercapacitorarrays with hybrid MWCNT/PANI electrodes // *Adv. Mater. Technol.* 2017. Vol. 2. P. 1600282.
  18. Xi Y., Wei G., Li J., Liu X., Pang M., Yang Y., Ji Y., Izotov V.Yu., Guo Q., **Han W.** Facile synthesis of  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  3D Ridge-like porous electrode materials by seed-induce method for high-performance asymmetric supercapacitor // *Electrochimica Acta.* 2017. Vol. 233. P. 26–35.
  19. Li J., Wei G., Zhu Y., Xi Y., Pan X., Ji Y., Zatovsky I.V., **Han W.** Hierarchical NiCoPnanocone arrays supported on Ni foam as an efficient and stable bifunctionalelectrocatalyst for overall water splitting // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 14828–14837.
  20. Zhu Y., Ren J., Yang X., Chang G., Bu Y., Wei G., **Han W.**, Yang D. Interface engineering of 3D  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}$ -based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 9952–9959.
  21. Xu S., Wei G., Li J., Ji Y., Klyui N., Izotov V., **Han W.** Binder-free  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene electrode film for supercapacitor produced by electrophoretic deposition method // *Chemical Engineering Journal.* 2017. Vol. 317. P. 1026–1036.
  22. Xu S., Wei G., Li J., **Han W.**, Gogotsi Y. Flexible MXene–graphene electrodes with high volumetric capacitance for integrated co-cathode energy conversion/storage devices // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 17442–17451.
  23. Li L., Fu C., Lou Z., Chen S., **Han W.**, Jiang K., Chen D., Shen G. Flexible planar concentric circular micro-supercapacitor arrays for wearable gas sensing application // *Nano Energy.* 2017. Vol. 41. P. 261–268.
  24. Li L., Lou Z., Chen D., Jiang K., **Han W.**, Shen G. Recent advances in flexible/stretchable supercapacitors for wearable electronics // *Small.* 2017. P. 1702829.
  25. Zhao X., Wei G., Zhu Y, Xi Y, Pang M., Li J., Yang Y., Guo Q., **Han W.** Doped-polyaniline mesoporous prepared by a fast hybrid oxidation polymerization treatment: a promising supercapacitor electrode material : The 6th National Meeting on the Luminescence Properties of Doped Nanomaterials. July 25-28. China. 2016.

## 2. Наукові праці апробаційного характеру:

26. Хан В., Изотов В.Ю., Лю Ш.Л. Суперконденсаторы с высокой удельной мощностью для гибридных источников питания : IV міжнародна науково-

практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2016). 26-28 травня, Кременчук (Україна). 2016, С. 99-100.

27. Ізотов В.Ю., Ключ М.І., **Хан В.**, Лю Ш.Л. Вплив товщини електродів на внутрішній опір суперконденсаторів : IV міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2016). Кременчук (Україна). 2016, С. 71-72.
28. Xu, S. Flexible, Xu S., Wei G., Li J., **Han W.**, Gogotsi Y. MXene–graphene electrodes with high volumetric capacitance for integrated co-cathode energy conversion/storage devices : The 7th International Conference on Nanoscience and Technology, China NANO. July 29-31, China. 2017.
29. Zhu Y., Ren J., Yang X., Chang G., Bu Y., Wei G., **Han W.**, Yang D. Interface engineering of 3D BiVO<sub>4</sub>/Fe-based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation : The 7th International Conference on Nanoscience and Technology, China NANO, July 29-31, China. 2017.
30. Yang Y., Ma F., **Han W.**, Li J. Efficient Supercapacitors Based on Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/Graphene Composites for Electric Vehicles : WCX SAE World Congress Experience. April 09-11, Cobo Center, Detroit Michigan (USA). 2018.
31. Xu S., Dall’Agnese Y., Wei G., Zhang C., Gogotsi Y., **Han W.** Screen-printable microscale hybrid device based on MXene and layered double hydroxide electrodes for powering force sensors : The 1st International Conference on MXenes for Energy Applications (2018 MXEA), May 24-26, Changchun (China). 2018.
32. Gogotsi O., Izotov V., Wang X., Havrykov D., Koltsov I., **Han W.**, Serhienko A., Hrysko I., Zozulya Y., Linyucheva O., Balitskiy V., Zahorodna V., Gogotsi Y. Increasing thickness of coarse-grained carbon electrodes for high device capacitance. 2018 IEEE : 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018). September 12-14, Zatoka (Ukraine). 2018, P. 1.

## ABSTRACT

Han Wei, Formation of carbon and oxide based nanostructures for renewable energy: modeling and experimental study. – Manuscript.

Thesis for doctor of science degree in physics and mathematics by specialty 01.04.18 – Surface Physics and Chemistry. – G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics (IMP) of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the development and modeling of nanostructured carbon, oxide and composite materials for their practical use in energy saving, power generating and energy converting devices, as well as for the creation of modern eco-friendly technologies for the energy sector. The possibility of influencing the technological characteristics of materials for supercapacitors, gas sensors, catalysts, electro- and photocatalysts, luminophores and semiconductors by creating specific nanostructures and performing interface engineering are considered from the point of view of physics and chemistry of the surface.

A literature review on the modern classification of carbon nanomaterials, principles of their obtaining and use for energy saving technologies is carried out. The progress of the use of nanostructured oxide and carbon systems for the design of a new generation of micro and hybrid supercapacitors, electro- and photocatalysts of water decomposition, catalysts for neutralizing harmful transport or industrial exhaust emissions and their identification, energy conversion technologies, luminophores and semiconductors for energy saving are considered. Significant emphasis is directed on the future prospects of combining existing achievements with the possibility of attracting renewable energy sources to optimize the operation conditions of power systems or the design of portable devices for mobile electronics.

In the development of high specific capacitance and high power supercapacitors, a theoretical model was proposed based on the experimental data obtained in the work. This model explains the nonlinear dependence of the internal supercapacitor resistance on the thickness of the electrode layer. The obtained simulation results allow to reliably predict a number of parameters of the electrodes of symmetric super-capacitors and optimize their thickness to achieve maximum energy efficiency for known characteristics of carbon material. As a result, it is possible to predict the technological parameters of such supercapacitors, depending on the structural features.

The methods of improving the production of porous activated carbon on the basis of natural raw materials are considered, and additional possibilities of preservation of primary fibrous microstructures with unique morphology of nanostructure are revealed. It was shown that doping with such materials by nitrogen contributes to the increase of their specific electrochemical capacity and stability, which are favorable factors for the practical use of this carbon for supercapacitors with improved characteristics.

A series of original strategies and methods for obtaining mesoporous nanostructured electrode materials for supercapacitors based on polyanilines with improved electrochemical characteristics are proposed. It is shown that the key parameter for obtaining effective electrochemical properties in such systems is the conditions for aniline oxidizing polymerization, as well as the correct choosing of the ratio between aniline and oxidant reagent and the temperature of polymerization. These factors directly affect the morphology of the nanostructure, which determines the electrochemical stability and the efficiency of charge transformations. Electrode materials were also created on the basis of composites by covering the surface of reduced graphene (rGO) or carbon nanotubes with nanostructured polyanilines. It allowed to combine the high conductivity of a nanocarbon material with a specific capacity of polyaniline. In such systems, the synergy between graphene and polyaniline, which occurs during the charge-discharge electrode process, as well as increased mechanical stability, has made it possible to create flexible solid-state supercapacitors. By placing super-capacitors on the surface of conductive films of the sensory material (in particular polypyrrole), several gas sensors were designed. Thus, stable gas sensors with a high selective sensitivity to the determination of ethyl alcohol vapor were made, which allowed the development of portable monitoring system.

The compositions of MXenes of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -type (2D nanogrids, where T is related to functionalized -OH, -O and -F groups) with graphene oxide were studied. A method for

modifying MXenes (MEPD method) was developed, which allows obtaining stable colloidal solutions of MXenes in organic solvents and resistant to mechanical deformations thin films on conductive surfaces. It is shown that the combination of 2D graphene nanostructures and MXenes in certain proportions allows improving a number of electrochemical characteristics of films with the possibility to design effective electrodes for supercapacitors. This effect is due to the emergence of synergy, which is realized in the higher conductivity and increased availability of electrolyte ions to electrochemically active centers. Based on these compositions, flat and flexible supercapacitors were designed which have a high stable specific capacity and save their characteristics under mechanical deformations (supercapacitors retain more than 98% capacity after 20,000 cycles of charge-discharge).

A series of new nanoparticles of  $d$ -metal oxides and their compositions with carbon materials have been obtained as the basis of electrode materials for hybrid supercapacitors. In particular, it was proposed to grow 2D leafy nanostructures of  $\text{MnO}_2$  and successive  $\text{MnO}_2$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanocomposites on the surface of current collectors. The factors that influence formation of morphology and homogeneity of 2D-structures of this type are found out, which is directly related to the increase in surface area and their electrochemical characteristics. It is shown that this type of morphology is favorable for the diffusion of ions in aqueous supercapacitors, and the assembled model devices of asymmetric supercapacitors show high energy capacities and time stability. New nanocomposites of the type  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  with a high specific surface and porosity were also developed. Such systems have a high specific capacity (at a level of  $451 \text{ F g}^{-1}$ , current density of  $1 \text{ A g}^{-1}$ ) and high stability of charge-discharge, and their efficiency is confirmed by the collected model supercapacitors. As a result, it has been shown that the use of various electrochemically active forms of oxides of metal hydroxides within a single nanostructure is a promising way to improve the practically important characteristics of hybrid supercapacitors.

The features of obtaining 1D, 2D and combined 3D nanostructures on the surface of current collectors were investigated for the purpose of designing of electrocatalysts and photoconductors for water decomposition. It has been shown that the rate of precipitation of carbonate hydroxides on the substrates is a major factor affecting the morphology of the resulting 1D or 2D nanostructures. As an example, 1D nanostructured  $\text{NiCoP}$  phosphide (sharpened nanowires) was considered. It has been shown that this type of morphology contributes to a high catalytic efficiency in the reaction of oxygen and hydrogen in the electrolysis of water. The created bifunctional electrocatalyser provides a current density of  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  at a potential difference of  $1.64 \text{ V}$ . Such high characteristics are due to specific chemical composition and morphology of the nanostructure, which simultaneously provides the developed surface area, and the rapid transport of electrons from the surface of the catalyst to current collector.

A strategy for creating high-performance photoanodes for water decomposition using the principles of interface-engineering in a layered electrode assembly is proposed. The sequential combination of the layers of the photo- ( $\text{BiVO}_4$ ) and the electrocatalysts (oxides/hydroxides of  $d$ -metals) in the heterostructure has significantly improved the

efficiency of the allocation of oxygen in the photochemical reaction of the water decomposition compared with known prototypes. A set of performed simulations showed that this result is a consequence of the formation of a low-energy interface between layers of catalysts, which contributes to the rapid transport of charge carriers and increases the absorption of light.

A number of nanoscale oxide systems and their composites ( $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0 - 0,15$ ;  $\text{WO}_3\text{--TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--WO}_3$ ;  $\text{Ir--Fe(OH)}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) are considered to design new catalysts to reduce the level of harmful emissions into the atmosphere by vehicles and enterprises of the energy sector (nitrogen gas, soot, carbon oxide (II)). For the obtained mesoporous ceramics and nanoparticles, increased catalytic activity and stability are found compared to well-known industrial prototypes. The presence of these properties is also confirmed by theoretical calculations. It is revealed that they appear due to the nanostructure of the catalysts.

Methods for obtaining nanostructured 3-D networks of molybdate  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , which are mono- or combine doped REEs ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ ), have been developed. The influence of dimensional parameters of nanostructures on the luminescent behaviours of obtained molybdates has been investigated and it has been shown that nanostructure can significantly increase the integrated luminescence intensity and suppress the effect of quenching. It was found that this behaviour is associated with a decrease in the local thermal effect, which is realized due to the presence of periodic macroporous structure.

In order to deepen the understanding of the peculiarities of the formation of luminescent radiation by nanoparticles, calculations of the dependence of the energy of the ground state of the exciton on the radius of spherical  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles surrounded by a solid dielectric shell were made using the variational method. The theoretical model is proposed, which correlates well with experimental results. The performed calculations show that for nanoparticles with a radius less than 5 nm, the dominant energy for the excitons is kinetic, and with a greater radius, the contribution of the Coulomb energy becomes dominant. The contribution of the exciton-phonon interaction energy is insignificant for particles of all sizes.

The core-shell heteromaterials for the  $\text{CdTe--CdS}$  system have been studied. For such semiconductor materials, it is shown that an increase in the thickness of the shell of  $\text{CdS}$  causes a change in the type of electron-hole photoexcitation mechanism and determines the transition between the energy transfer of charge from type I to type II.

The mechanism of generation and transfer of charge in hybrid solar cells such as polymer/ $\text{CdTe}$  (polymers of *p*-phenylene-vinylene type) for aqueous solutions was studied. It is shown that  $\text{CdTe}$  nanocrystals in combination with polymers can create an efficient transport system of charge carriers, which determines the prospects of such developments in solar energy devices. It has been discovered that the appearance of  $\text{CdS}$  on the surface of  $\text{CdTe}$  nanoparticles greatly blocks the transport of charge by the polymer to the electrode and, accordingly, is one of the critical factors for further increasing the productivity of hybrid solar cells.

The results obtained in this work are important for further deepening of the fundamental knowledge of physics and chemistry of the surface, as well as for practical developments, especially in the design and improvement of renewable energy devices. The obtained results and developments can be applied in various production areas, in particular, in the improvement of supercapacitors, catalysts, sensors, electro and photocatalysts, semiconductors.

**Key words:** nanosystems, carbon materials, oxides, composites, electrode materials, electrochemical properties, supercapacitors, sensors, catalysts, electrocatalysts, photocatalysts, semiconductors.

#### LIST OF PUBLICATIONS

1. Zhang H., Han J., Niu X., Han X., Wei G., **Han W.** Study of synthesis and catalytic property of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts for NO reduction at high temperatures // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. Vol. 350. P. 35–39.
2. Wang L., Wang H-Y., Gao B-R., Pan L-Y., Jiang Y., Chen Q-D., **Han W.**, Sun H-B. Transient absorption spectroscopic study on band-structure-type change in CdTe/CdSe-shell quantum dots // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2011. Vol. 47. № 9. P. 1177–1184
3. Peng Y., Li J., Chen L., Chen J., Han J., Zhang H., **Han W.** Alkali metal poisoning of a  $\text{CeO}_2\text{--WO}_3$  catalyst used in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ : An experimental and theoretical study // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46. P. 2864–2869.
4. Liu Q., Song H., **Han W.** Size dependence of ground-state energy of the excitons in spherical  $\text{Y}_2\text{O}_3$  // *Opt. Commun.* 2012. Vol. 285. P. 3116–3121.
5. Wang C., Xiao G., Sui Y., Yang X., Liu G., Jia M., **Han W.**, Liu B., Zou B. Synthesis of dendritic iridium nanostructures based on the oriented attachment mechanism and their enhanced CO and ammonia catalytic activities // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. P. 15059–15065.
6. Cui S., Zhu Y., Xu W., Zhou P., Xia L., Chen X., Song H., **Han W.** Self-assembly and modified luminescence properties of  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  inverse opals // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 13293–13298.
7. Wang L., Wang H-Y., Wei H-T., Zhang H., Chen Q-D., Xu H-L., **Han W.**, Yang B., Sun H-B. Unraveling charge separation and transport mechanisms in aqueous-processed polymer/CdTe nanocrystal hybrid solar cells // *Adv. Energy Mater.* 2014. №9. P. 1301882.
8. Cui S., Xu W., Zhu Y., Chen X., Zhou D., Yin Z., Song H., **Han W.** Highly modified spontaneous emission in  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  inverse opal photonic crystals // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 104862–104869.
9. Pang M., Long G., Jiang S., Ji Y., **Han W.**, Wang B., Liu X., Xi Y. One pot low-temperature growth of hierarchical  $\delta\text{-MnO}_2$  nanosheets on nickel foam for supercapacitor applications // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 161. P. 297–304.



10. Niu X., Zhou L., Hu X., **Han W.** Mesoporous  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  spinels: Synthesis, characterization and catalytic application in simultaneous removal of soot particulate and NO // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 52595-52601.
11. Pang M., Long G., Jiang S., Ji Y., **Han W.**, Wang B., Liu X., Xi Y., Wang D., Xu F. Ethanol-assisted solvothermal synthesis of porous nanostructured cobalt oxides ( $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ) for high-performance supercapacitors // Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 280. P. 377–384.
12. Xi Y., Wei G., Liu X., Pang M., Liu L., Yang Y., Ji Y., Izotov V.Yu., Klyui N.I., **Han W.** Enhancing the cycling stability of the polyaniline hybrids benefited from the hollow manganese dioxide/acetylene black skeleton // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 290. P. 361–370.
13. Liu X., Dai X., Wei G., Xi Y., Pang M., Izotov V., Klyui N., Havrykov D., Ji Y., Guo Q., **Han W.** Experimental and theoretical studies of nonlinear dependence of the internal resistance and electrode thickness for high performance supercapacitor // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. P. 45934.
14. Zhao X., Wei G., Zhu Y., Xi Y., Pang M., Li J., Yang Y., Guo Q., **Han W.** Doped-polyaniline mesoporous prepared by a fast hybrid oxidation polymerization treatment: A promising supercapacitor electrode material // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2017. Vol. 9. P. 508-514.
15. Yang T., Xi Y., Zhu Y., Li J., Pan X., Izotov V. Yu., Guo Q., **Han W.** Black aspergillus-derived highly porous carbon fibers for capacitive applications // J. Mater.Sci.: Mater. Electron. 2017. P. 17592–17600.
16. Yang Y., Xi Y., Li J., Wei G., Klyui N.I., **Han W.** Flexible supercapacitors based on polyaniline arrays coated graphene aerogel electrodes // Nanoscale Research Letters. 2017. Vol. 12. P. 394–402.
17. Li L., Lou Z., **Han W.**, Chen D., Jiang K., Shen G. Highly stretchable micro-supercapacitor arrays with hybrid MWCNT/PANI electrodes // Adv. Mater. Technol. 2017. Vol. 2. P. 1600282.
18. Xi Y., Wei G., Li J., Liu X., Pang M., Yang Y., Ji Y., Izotov V.Yu., Guo Q., **Han W.** Facile synthesis of  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  3D Ridge-like porous electrode materials by seed-induce method for high-performance asymmetric supercapacitor // Electrochimica Acta. 2017. Vol. 233. P. 26–35.
19. Li J., Wei G., Zhu Y., Xi Y., Pan X., Ji Y., Zatonovsky I.V., **Han W.** Hierarchical NiCoP nanocone arrays supported on Ni foam as an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5. P. 14828–14837.
20. Zhu Y., Ren J., Yang X., Chang G., Bu Y., Wei G., **Han W.**, Yang D. Interface engineering of 3D  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}$ -based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5. P. 9952–9959.
21. Xu S., Wei G., Li J., Ji Y., Klyui N., Izotov V., **Han W.** Binder-free  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene electrode film for supercapacitor produced by electrophoretic deposition method // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 317. P. 1026–1036.

22. Xu S., Wei G., Li J., **Han W.**, Gogotsi Y. Flexible MXene–graphene electrodes with high volumetric capacitance for integrated co-cathode energy conversion/storage devices // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 17442–17451.
23. Li L., Fu C., Lou Z., Chen S., **Han W.**, Jiang K., Chen D., Shen G. Flexible planar concentric circular micro-supercapacitor arrays for wearable gas sensing application // *Nano Energy*. 2017. Vol. 41. P. 261–268.
24. Li L., Lou Z., Chen D., Jiang K., **Han W.**, Shen G. Recent advances in flexible/stretchable supercapacitors for wearable electronics // *Small*. 2017. P. 1702829.
25. Zhao X., Wei G., Zhu Y., Xi Y., Pang M., Li J., Yang Y., Guo Q., **Han W.** Doped-polyaniline mesoporous prepared by a fast hybrid oxidation polymerization treatment: a promising supercapacitor electrode material : The 6th National Meeting on the Luminescence Properties of Doped Nanomaterials. July 25-28. China. 2016.
26. **Хан В.**, Изотов В.Ю., Лю Ш.Л. Суперконденсаторы с высокой удельной мощностью для гибридных источников питания : IV міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2016). 26-28 травня, Кременчук (Україна). 2016, С. 99-100.
27. Изотов В.Ю. Ключ М.І., **Хан В.**, Лю Ш.Л. Вплив товщини електродів на внутрішній опір суперконденсаторів : IV міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2016). Кременчук (Україна). 2016, С. 71-72.
28. Xu, S. Flexible, Xu S., Wei G., Li J., **Han W.**, Gogotsi Y. MXene–graphene electrodes with high volumetric capacitance for integrated co-cathode energy conversion/storage devices : The 7th International Conference on Nanoscience and Technology, China NANO. July 29-31, China. 2017.
29. Zhu Y., Ren J., Yang X., Chang G., Bu Y., Wei G., **Han W.**, Yang D. Interface engineering of 3D BiVO<sub>4</sub>/Fe-based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation : The 7th International Conference on Nanoscience and Technology, China NANO, July 29-31, China. 2017.
30. Yang Y., Ma F., **Han W.**, Li J. Efficient Supercapacitors Based on Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/Graphene Composites for Electric Vehicles : WCX SAE World Congress Experience. April 09-11, Cobo Center, Detroit Michigan (USA). 2018.
31. Xu S., Dall’Agnese Y., Wei G., Zhang C., Gogotsi Y., **Han W.** Screen-printable microscale hybrid device based on MXene and layered double hydroxide electrodes for powering force sensors : The 1st International Conference on MXenes for Energy Applications (2018 MXEA), May 24-26, Changchun (China). 2018.
32. Gogotsi O., Izotov V., Wang X., Havrykov D., Koltsov I., **Han W.**, Serhienko A., Hrysko I., Zozulya Y., Linyucheva O., Balitskiy V., Zahorodna V., Gogotsi Y. Increasing thickness of coarse-grained carbon electrodes for high device capacitance. 2018 IEEE : 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018). September 12-14, Zatoka (Ukraine). 2018, P. 1.

## ЗМІСТ

Стор.

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....</b>	<b>18</b>
<b>ВСТУП .....</b>	<b>19</b>
<b>РОЗДІЛ 1.</b>	
<b>ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>26</b>
1.1. Сучасні вуглецеві наноматеріали та їх використання для енергозберігаючих технологій.....	26
1.2. Карбонвмісні та оксидні наноструктури для мікро- і гібридних суперконденсаторів.....	32
1.3. Наноматеріали для енергоперетворюючих технологій.....	35
1.3.1.Електрокаталізатори для електролізу та фоторозкладу води....	36
1.3.2.Каталізатори нейтралізації транспортних вихлопів.....	40
1.3.3.Люмінофори та напівпровідники для енергозбереження.....	43
<b>РОЗДІЛ 2. Вихідні реагенти і матеріали, обладнання та основні аналітичні, фізико-хімічні та розрахункові методи дослідження.....</b>	<b>49</b>
2.1. Використані вихідні та допоміжні реагенти і матеріали.....	49
2.2. Основне лабораторне обладнання.....	51
2.3. Фізико-хімічні та аналітичні методи дослідження.....	52
2.4. Електрохімічні дослідження та їх обрахунок.....	54
2.5. Розрахункові методи та комп'ютерне моделювання.....	55
<b>РОЗДІЛ 3. Одержання та електрохімічні властивості карбонвмісних наноматеріалів для суперконденсаторів та сенсорів.....</b>	<b>58</b>
3.1. Оптимізація параметрів вуглецевих електродів для суперконденсаторів.....	58
3.2. Використання природної сировини для одержання	

наноструктурованого карбону.....	65
3.3. Отримання та дослідження карбонвмісних наноструктур і композитів на основі поліанілінів.....	72
3.4. Мікросуперконденсатори як газові сенсори.....	93
3.4. Висновки до розділу 3.....	100
<b>РОЗДІЛ 4. Використання MXene-ів для створення суперконденсаторів..</b>	102
4.1. Метод MERD для виготовлення електродів суперконденсаторів на основі 2D наноформ $Ti_3C_2T_x$ MXene-у.....	102
4.2. Суперконденсатори на основі rGO/ $Ti_3C_2T_x$ композитів.....	113
4.3. Висновки до розділу 4.....	123
<b>РОЗДІЛ 5. Оксидні наноструктури та композити для гібридних суперконденсаторів.....</b>	125
5.1. Наноструктуровані оксиди мангану та мангану-нікелю на струмопровідних підкладках та асиметричні суперконденсатори на їх основі.....	125
5.2. Створення композитів наночастинок оксидів із провідниковими та високоємними матеріалами для АСК.....	143
5.3. Висновки до розділу 5.....	161
<b>РОЗДІЛ 6. Наноструктуровані каталізатори для енергетики .....</b>	164
6.1. Наноструктури на основі фосфідів кобальту та нікелю для електрокаталітичного розкладу води.....	165
6.2. 3D гетероструктури $BiVO_4/(Ni_{1-x}Fe_x(OH)_y$ і $Co_{1-x}Fe_x(OH)_y$ ) для фотокаталітичного розкладу води.....	180
6.3. Наноструктуровані каталізатори для нейтралізації нітрозних газів, сажі та оксиду карбону (II).....	189

6.4	Висновки до розділу 6.....	206
<b>РОЗДІЛ 7. Матеріали з особливими оптичними та люмінесцентними властивостями для енергозберігаючих технологій.....</b>		<b>208</b>
7.1.	Вплив наноструктурування на люмінесцентні властивості NaY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> легованого йонами лантаноїдів.....	208
7.2.	Залежність енергії основного стану екситонів від розмірності сферичних наночастинок Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	219
7.3.	Гетероматеріали на основі наноструктур халькогенідів кадмію для сонячних елементів.....	226
7.4.	Висновки до розділу 7.....	239
<b>ВИСНОВКИ.....</b>		<b>241</b>
<b>Список використаних джерел.....</b>		<b>245</b>
<b>ДОДАТОК.....</b>		<b>294</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

<b>AB</b> – ацетиленова сажа	<b>PEC</b> – фото електрохімічний процес
<b>CC</b> – карбонове волокно	<b>PMMA</b> – поліметилметакрилат
<b>CNTs</b> – вуглецеві нанотрубки	<b>PPy</b> – поліпірол
<b>CV</b> – циклічна вольт-амперометрія	<b>PSB</b> – фотонна стоп-смуга
<b>CVD</b> – хімічне осадження з газової фази	<b>PTFE</b> – політетрафлюоретелен
<b>DMSO</b> – диметилсульфоксидом	<b>PVA</b> – полівініловий спирт
<b>EIC</b> – електрохімічна імпеданс спектроскопія	<b>PVD</b> – фізичне осадження з парової фази
<b>FTO</b> – легований флуором склоподібний оксид стануму	<b>PVDF</b> – полівіліденфторид
<b>G</b> – графен	<b>QDs</b> – квантові точки
<b>GCD</b> – гальваностатична зарядка-розрядка	<b>rGO</b> – відновлений оксид графену
<b>GCE</b> – скло-графітові електроди	<b>SCR</b> – селективне каталітичне відновлення
<b>GO</b> – оксид графену	<b>SWCNTs</b> – моностінні вуглецеві нанотрубки
<b>GQDs</b> – квантові графенів точки	<b>TNSs</b> – тонкі нанолісти
<b>ITO</b> – індій-станум оксид	<b>UV</b> – ультрафіолетове випромінювання
<b>LDH</b> – шаруваті подвійні гідроксиди	
<b>MWCNTs</b> – багатостінні вуглецеві нанотрубки	<b>ACK</b> – асиметричний суперконденсатор
<b>MXene-ни</b> – 2D графен-подібний карбід (та/або нітридів) перехідних металів	<b>ЕДТА</b> – динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти
<b>NCs</b> – нанокристали	<b>PZE</b> – рідкісноземельні елементи
<b>NF</b> – спінений нікель	<b>МСК</b> – мікро суперконденсатор
<b>NMP</b> – 1-метил-2-піролідон	<b>СК</b> – суперконденсатор
<b>NPs</b> – наночастинки	<b>ССК</b> – симетричний суперконденсатор
<b>NTs</b> – нанотрубки	<b>ПАС</b> – пористе активоване вугілля
<b>NWs</b> – нанострижні	
<b>NWAs</b> – загострені нанострижні	
<b>PANI</b> – поліаніліни	
<b>PC</b> – пропілен карбонат	
<b>PCs</b> – фотонні кристали	

## ВСТУП

Швидкий розвиток енергетичного сектора вимагає постійного оновлення та вдосконалення функціональних матеріалів і здійснення інноваційних розробок у напрямку їх створення, в залежності від наявних потреб сьогодення. Одним з пріоритетних напрямків у сфері енергозбереження та виробництва енергії є матеріали для генерації енергії і її раціонального використання, зокрема електродні матеріалів для накопичення і збереження енергії, а також її перетворення у різні форми. Особливо гостро ці питання постали для відновлюваної енергетики, де важливим є раціональне використання енергоресурсу, отриманого від екологічно чистих джерел (сонячна енергетика, енергія вітру та т.п.). Відповідно, створення ефективних електродних матеріалів для вирішення зазначеного кола задач займає одне з основних місць у вирішенні цих проблем. Застосування нанотехнологічних підходів у галузі енергетики не лише вже успішно вирішують ці питання, а й надалі залишаються запорукою успішно шляху у цьому напрямку. Так вуглецеві та оксидні матеріали, які структуровані у наноформи чи створені як композиції зі спеціальною морфологією є безумовними лідерами в одержанні електродів для енергозберігання чи енергоперетворення. Відповідно, подальші дослідження у розробці наноструктурованих матеріалів можуть бути використані у створенні наступних поколінь пристроїв для сфер енергозбереження чи перетворення енергії, оптики, каталізу та інших практично важливих галузей. Подальший прогрес у цій області полягає як у поглибленні розуміння фізичних та хімічних процесів, які відбуваються на поверхні наноматеріалів, так і вдосконаленні методів одержання наносистем з необхідними характеристиками.

**Актуальність теми.** В умовах швидкого зростання попиту на енергію та поступового виснаження викопного палива, величезна увага приділяється всім видам нових розробок у відновлювальній енергетиці. За останні десятиріччя успіхи у виробництві електроенергії з відновлюваних джерел, зокрема сонячної енергії або вітру, поставило низку нових завдань перед енергетичним сектором. Генерація енергії від таких джерел часто є залежною від погодних умов та носить періодичний характер, тому важливим є її ефективне використання. Коли генерація перевищує навантаження енергосистеми, є потреба у застосуванні технологій збереження енергії. Відповідно, одним з актуальних напрямків досліджень сучасної енергетики є перетворення, зберігання та транспортування отриманої електроенергії. У якості основних шляхів до вирішення цих завдань розглядається перетворення електричної енергії в інші форми палива (наприклад, водень) або акумулювання її в батареях або суперконденсаторах. При таких підходах однією з ключових проблем є створення електродів з необхідними експлуатаційними характеристиками.

Вуглецеві та оксидні матеріали займають чільне місце у технологіях виготовлення електродів для енергозберігання чи енергоперетворення. Слід зазначити, що на ефективність і довготривалість роботи електродного матеріалу суттєво впливає не лише його хімічний склад і будова, а й морфологія та розміри частинок робочого матеріалу. Значне поліпшення корисних характеристик є можливим за рахунок створення наноструктур певної морфології (наночастинок, наночастинок, нанотрубок, нанострижнів, та ін.), а також відповідних нанокомпозитів чи багатошарових наноплівки використовуючи різні матеріали. Ці принципи також успішно можуть бути використані для розробки наступних поколінь сенсорів, оптичних і люмінесцентних матеріалів, електродів для фото- та електрохімічного розщеплення води, електрокаталізу та ін. Відповідно, на сьогоднішній день для карбонвмісних та оксидних наноструктур дослідження у цьому напрямку розвиваються дуже динамічно. Основну увагу приділяють розробці методів і умов одержання наноструктур певного типу та вивчення їх властивостей.

Таким чином, актуальність дослідження визначається необхідністю створення наступної генерації наноматеріалів і композитів для пристроїв відновлювальної



енергетики та енергозберігаючих технологій (батареї, суперконденсаторів, електрокаталізаторів, сенсорів, люмінофорів і т.ін.).

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Роботу виконано у рамках наукових грантів: Національний фонд фундаментальних досліджень Китаю (NSFC) (Гранти № 10604020, 11174111, 11274138, 11304118, 11374127, 21277093, 21571080, 51202115, 51672143, 61204015, 61504136, 61625404, 81201738); Національна базова дослідницька програма Китаю (973 Program) (Гранти № 2011CB013004, 2014CB643506, 2014CB921302); Національна китайська програма високотехнологічних досліджень та розробок (863) (Гранти № 2007AA03Z314, 2010AA064806); Ключова наукова програма міждисциплінарних наук, CAS (Грант QYZDY-SSW-JWC004); Національна програма фундаментальних досліджень Китаю (Грант 2011CB808200); Національна програма фундаментальних досліджень провінції Цзілінь (Грант 20170101193JC); Ключові проекти плану розвитку науки і техніки провінції Цзілінь (Грант 20116007); Ключові проекти плану розвитку науки і техніки міста Чанчунь (Грант 13KG13); Спеціальна програма міжнародних проектів науково-технічного співробітництва Китаю (Грат 2014DFR61140); Пекінський фонд природничих наук (Грант No. 4162062); Програма для вчених Chang Jiang та інноваційної дослідницької групи в університеті (Грант IRT13018); Інноваційний фонд Цзиліньського університету (Грант 2015064).

**Мета і задачі дослідження.** Основною метою роботи є одержання карбонвмісних та оксидних наноструктур і нанокомпозитів та їх застосування для суперконденсаторів, електрокаталізаторів, фотокаталізаторів, люмінофорів та інших приладів відновлюваної енергетики та енергозбереження; з'ясування впливу умов отримання на морфологію наноструктур; встановлення зв'язків між складом, морфологією та електрохімічними (електро- чи фотокаталітичними), напівпровідниковими і оптичними властивостями отриманих структур і композитів для подальшого вдосконалення пристроїв «зеленої» енергетики.

Для досягнення поставленої мети необхідним є вирішення наступних задач:

1. Для нановуглецевих матеріалів знайти закономірності впливу умов їх отримання на площу поверхні та пористість і електрохімічні властивості.

2. Створити електроди для суперконденсаторів на основі високопористих вуглецевих матеріалів, поліанілінів, графенів, MX-енів або їх композицій і дослідити електрохімічні характеристики.

3. Одержати дво- та тривимірні наноформи оксидних матеріалів, у тому числі у комбінаціях з карбонвмісними матеріалами, проаналізувати вплив морфології на електрохімічні властивості та розглянути перспективи їх практичного застосування як основи для асиметричних суперконденсаторів або сенсорів.

4. Отримати тривимірні наноструктури, багат шарові плівки та полікристали оксидних чи споріднених сполук з комбінаціями різних *d*- чи *p*-металів, що проявляють каталітичні, електро- чи фотокаталітичні властивості або є напівпровідниками, дослідити вплив їх складу, будови та морфології на зазначені властивості.

5. Одержати та дослідити фізико-хімічні та люмінесцентні характеристики наноформ складних оксидів, що містять РЗЕ, проаналізувати їх спектральні властивості з точки зору перспектив їх прикладного використання.

**Об'єкт дослідження.** Вуглецеві, оксидні та споріднені наноструктури та полікристали на основі металів з різним валентним станом.

**Предмет дослідження.** Процеси формування наноструктур карбону, оксидів і споріднених сполук чи композитів, електрофізичні та електро- і фотокаталітичні, оптичні, напівпровідникові властивості отриманих наноструктур, полікристалів та композитів.

**Методи дослідження.** Скануюча електронна спектроскопія (СЕМ), просвічуюча електронна спектроскопія (ПЕМ), рентгенівська дифракція (XRD), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), спектроскопічні методи (Raman, FTIR, UV-VIS), аналітичні методи (SEM-EDS, атомно-емісійна спектроскопія), електрохімічні методи (циклічна вольт-амперометрія (CV), методи гальваностатики (GSD), спектроскопія електрохімічного імпедансу (EIS), хронопотенціометрія (LSV)), вимірювання люмінесцентних і каталітичних властивостей, визначення пористості методом сорбції-десорбції азоту.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Запропоновано низку нових способів одержання наноструктурованих карбонвмісних, оксидних та композитних матеріалів для пристроїв відновлюваної енергетики, зокрема суперконденсаторів та сенсорів. Для створених електродів проаналізовано та узагальнено вплив складу, умови отримання та морфології наноструктури на електрофізичні та електрохімічні властивості. Проведені дослідження окреслюють перспективи подальшого використання одержаних результатів для розробки наступного покоління електродних матеріалів.

На основі проведених експериментальних досліджень запропоновано теоретичну модель, яка описує нелінійну залежність між товщиною вуглецевого шару електроду суперконденсатора та його внутрішнім опором, що дозволяє прогнозувати параметри суперконденсаторів високої питомої потужності від особливостей виготовлення електроду.

Показано значну перспективу використання мезопористих поліанілінів та композитів на їх основі для створення наноструктурованих електродних матеріалів із високою специфічною ємністю, які можуть слугувати основою для гнучких мікросуперконденсаторів та газових сенсорів.

Розглянуто вплив наноструктуризації електрокаталізаторів на каталітичну активність у реакції виділення кисню та водню при електролізі води. Виявлено, що створення одновимірного наноструктурування є сприятливим фактором, який забезпечує підвищену каталітичну ефективність.

Запропоновано нову стратегію створення фотоанодів із підвищеною ефективністю фоторозкладу води, яка передбачає формування послідовних тривимірних гетероструктур на основі  $\text{BiVO}_4$  та електрокаталізаторів змішаних оксидів/гідроксидів *d*-металів.

Для низки оксидних систем проаналізовано вплив розмірності частинок оксидів різновалентних металів на каталітичну активність у реакціях знешкодження шкідливих газів забрудників (оксиди нітрогену, окис вуглецю). На основі експериментальних даних і проведених теоретичних розрахунків показано, що

використання комбінацій наноформ оксидів суттєво підвищує каталітичну активність та сприяє їх стійкості до деградації.

Проведено та проаналізовано результати досліджень низки наноматеріалів із особливими оптичними, люмінесцентними та напівпровідниковими властивостями. Показано безпосередній вплив розмірних ефектів на зазначені характеристики та можливості поліпшення практично корисних властивостей таких матеріалів завдяки використанню нанотехнологій.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблені оригінальні підходи та стратегії для отримання наноструктур карбонвмісних композитів, оксидів та їх комбінацій можуть бути успішно використані для поліпшення промислових суперконденсаторів із високою питомою потужністю, створення гнучких мікросуперконденсаторів, газових сенсорів, електро- та фотокаталізаторів, каталізаторів хімічних перетворень, люмінофорів, напівпровідників та ін. Проведені теоретичні розрахунки і створені моделі є базисом розробки практичних рекомендацій для технологічних процесів виготовлення електродних матеріалів суперконденсаторів, наноструктурованих поверхонь каталізаторів, ефективних транспортних мереж носіїв заряду у енергоперетворюючих пристроях. Запропоновані нові композиції та методи одержання наноформ оксидних каталізаторів, що дозволяють проводити більш ефективну нейтралізацію токсичних промислових газів.

**Особистий внесок здобувача.** Полягає у виборі напрямку, об'єктів, формулюванні мети та постановці задач дослідження, організації і частковому виконанні експериментальних досліджень, інтерпретації, аналізі та узагальненні усіх отриманих результатів, підготовці запитів на отримання фінансування та підготовці публікацій. Обговорення та аналіз одержаних результатів в цілому проводився за участю наукового консультанта д.ф-м.н., проф. Гогоці Ю.Г. У проведенні експериментальних робіт, електрохімічних та фізико-хімічних досліджень, теоретичних обрахунках, обробці отриманих результатів та оформленні друкованих робіт разом з автором приймали участь співробітники і аспіранти факультету фізики та інших факультетів Дзільніського університету: проф. Сун Х.-Б., проф. Клюй М.І.,

проф. Вей Г., проф. Затовський І.В., проф. Шен Г., проф. Ізотов В.Ю., проф. Лю С., проф. Дж Ю., доц. Ли Л., доц. Сі М., доц. Панг М., доц. Гуа Ч., доц. Джу Ю., доц. Фу Д., доц. Ван Б., доц. Джан Х., аспірант Ли Д., аспірант Те С., аспірант Джао С., аспірант Ян Ю., аспірант Ян Т., аспірант Пан С., аспірант Шюу Ш., аспірант Ван Д., аспірант Шю Ф.

Ряд експериментів та вимірів характеристик отриманих матеріалів проводили у співпраці з науковцями інших наукових установ в Китаї та закордоном. Автор виражає щиру подяку усім колегам, які брали участь у проведенні цього дослідження.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертації доповідалися та обговорювалися на 6 міжнародних конференціях: The 6th National Meeting on the Luminescence Properties of Doped Nanomaterials (China, 2016); IV International Scientific and Practical Conference “Directing Materials, Information Technology and Photovoltaic”, NMIT-2016 (Kremenchuk, Ukraine, 2016); The 7th International Conference on Nanoscience and Technology, China NANO (China, 2017); WCX SAE World Congress Experience (Detroit, USA, 2018); The 1st International Conference on MXenes for Energy Applications, 2018 MXEA (Changchun, China, 2018); 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, NAP-2018 (Zatoka, Ukraine, 2018).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковано в 24 статтях та 8 тезах доповідей на наукових конференціях.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, переліку використаних джерел та додатку. Дисертацію викладено на 297 сторінках; обсяг основного тексту дисертації становить 244 сторінки, в тому числі 15 таблиць за текстом, 147 рисунків за текстом. Список використаних літературних джерел містить 487 найменувань на 49 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Сучасні вуглецеві наноматеріали та їх використання для енергозберігаючих технологій

Атоми вуглецю в різних гібридизаційних станах ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) є унікальними при формуванні ковалентних та  $\pi$  зв'язків як між собою, так і з іншими неметалами, як правило гетеро атомами. Ця особливість забезпечує різноманітність алотропних структур вуглецю, від одиночних молекул до нашарованих і таких, що визначаються складною мезопористою структурною архітектурою [1,2]. До вуглецевого сімейства з широко відомими трьома основними алотропними станами вуглецю (алмаз, графіт, аморфний вуглець) за останні десятиріччя до приєдналося низка нових членів завдяки відкриттю особливих вуглецевих наноматеріалів. Відповідно, на сьогодні, в залежності від типу основного структурного мотиву, вуглецеві матеріали прийнято поділяти на 0D, 1D, 2D і 3D структури. Зрозуміло, що різноманітність атомних структур вуглецю забезпечує розширення як фізичних, так і функціональних властивостей [3-5]. В огляді літератури увагу зосереджено на відносно недавно відкритих вуглецевих наноматеріалах.

Наноструктуру вуглецю 0D типу було відкрито у 1985 році (фуллерен  $C_{60}$ ) [6], а ще через 6 років знайдено алотропну 1D вуглецеву видозміну, яка отримала назву вуглецевих нанотрубок (CNTs) [7], що поділяється на одно- та багато стінні структури (SWCNTs і MWCNTs, відповідно). Такий тип матеріалів вже знайшов практичне застосування у композиціях з полімерами та при виготовленні каталізаторів і електродів [8,9]. Починаючи з 2004 року широко почали досліджуватися 2D вуглецева наноструктура під загальною назвою графен [1]. Підтипи сімейства графенів постійно збільшується, так як відмінності у виробничому процесі графенових продуктів дозволяють отримувати графенові листи різних розмірів, товщини і доповнення домішками. Також слід згадати квантові вуглецеві точки (c-dots) або квантові точки графенів (GQDs), що є цікавими завдяки

унікальним оптоелектронними властивостями [10]. До останнього типу матеріалів принципово можуть відноситися вуглецеві наноструктури 0D, 1D та 2D типу.

Слід зазначити, що на сьогоднішній день інтенсивними темпами розробляються ієрархічні вуглецеві матеріали, які мають пористу трьохвимірну структуру. 3D-мезопористі вуглецеві матеріали можуть не лише забезпечити розширену площу поверхні для каталітично активних сайтів, багатовимірну провідну мережу з поліпшеною здатністю до переносу електронів і максимального контакту для дифузії електроліт-реагент, а також значно поліпшити механічну стабільність. Такі 3D-вуглецеві конструкції здебільшого одержують з низько розмірних вуглецевих наноструктур для застосування в електрокаталізі та енергетичних пристроях [8,11,12]. Ще одним з шляхів отримання багатофункціональних 3D вуглецевих наноматеріалів для накопичення чи перетворення енергії з необхідними характеристиками, у тому числі для портативних і гнучких пристроїв, є легування вуглецевих наноструктур гетероатомами [8,13]. Загальну структуру різних алотропних видозмін вуглецевих матеріалів від 0D до 3D проілюстровано на рис. 1.1.

Найпопулярнішим на сьогодні методом виготовлення мезопористих 3D наноструктур є використання або комбінування відомих алотропів. Найширшого розповсюдження для цих цілей набув графен, що отриманий методом піролізу. Такий матеріал має ряд переваг з точки зору подальшого його практичного використання. Оксид графену (GO) є відносно дешевим та розчинний у багатьох розчинниках матеріалом, що придатний для виготовлення 3D-гібридних вуглецевих електродів при використанні різноманітних хімічних підходів

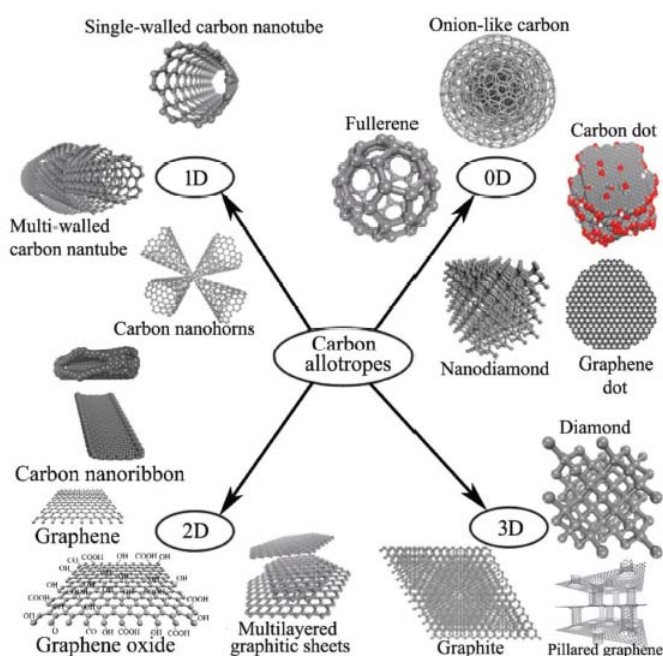


Рис. 1.1. Алотропні видозміни вуглецевих матеріалів з 0D, 1D, 2D та 3D структурою (згідно до робіт [2,14]).

гібридних вуглецевих електродів при використанні різноманітних хімічних підходів

[8,15,16]. Його зазвичай отримують з графітових пластівців шляхом обробки сильними окисниками ( $\text{KMnO}_4$ ) в сильно кислому середовищі (сульфатна, фосфатна кислота) при контрольованих температурних умовах. Продукт окиснення, як правило, в подальшому оброблюють перекисом водню при  $0^\circ\text{C}$ , відділяють фільтрацією та висушують [16,17]. Слід зазначити, що на функціональні властивості остаточної 3D структури суттєвий вплив має подальший процес виготовлення композиції, а також щільність дефектів і тип легуючих гетероатомів [18,19].

Необхідно наголосити, що в загальному випадку характеристики вуглецевих електродів для енергозберігаючих технологій (електроди для суперконденсаторів, акумулюючих батарей, каталізу, сенсорів та ін.) залежать від особливостей процесу синтезу базових матеріалів та їх виготовлення. Ці дві умови охоплюють наступні чинники на властивості: тип і кількість легуючих добавок (гетероатомів), активна площа поверхні, характеру і розміру пор, дифузійні шляхи йонів, провідні властивості, міжфазний опір, адсорбційні властивості поверхні [1,9,13,15]. Як приклад, у таблиці 1.1. наведено експериментально отримані значення площі поверхні для вуглецевих матеріалів з різним типом розмірності.

Таблиця 1.1.

Порівняння площі поверхні для вуглецевих матеріалів з різним типом розмірності, які одержано за різних умов.

Матеріал	Розмірність	Площа поверхні за BET, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	За даними
Фуллерен	0D	80-90	[20]
Фуллереновая сажа	0D	175	[21]
Фуллереновая сажа активована KOH	0D	2153	[22]
Нанодіамант	0D	400-600	[23,24]
SWCNT	1D	1300	[20,23]
MWCNT	1D	450	[20,23,25]
MWCNT активовані KOH	1D	785	[8]
Графен (G)	2D	1500	[1,20]
Графен (GO)	2D	420-3100	[8,26]
Графіт	3D	10-20	[20]
Діамант	3D	20-160	[27]
GO + CNT	3D	435	[26]
Мезопористий вуглець + rGO	3D	3290	[8]
N/P/O Графен	3D	1406	[28]
N-C мікроволоконна	3D	2358	[29]



Для виготовлення електродів на основі 3D-карбонвмісних матеріалів, що використовуються у технологіях накопичення чи перетворення енергії, на сьогодні використовують широкий арсенал фізичних чи хімічних методів, серед яких слід відмітити фізичне чи хімічне осадження парів (технології PVD чи CVD, відповідно), піроліз синтетичних чи природних органічних речовин, хімічну обробку карбонвмісних матеріалів, 3D-друк та ін. [30-33]. За останній час великої популярності також набули методи нарощування гібридних 3D-структур із використанням різних методів *in situ* із залученням різних синтетичних підходів [8,9,12,34-43]. Такий підхід хоча і є дещо складнішим, але дозволяє краще контролювати морфологію, щільність і бажану орієнтацію гібридних структур. Наприклад, використання методу CVD з використанням шаблонів дозволяє провести конкретне структурне проектування 3D-вуглецевих наноструктур [9,12,36,41,44], однак зазвичай цей процес є багатоступеневим, складним і дорогим. Тому для масового виробництва пористих 3D-вуглецевих електродів більш придатними є хімічні методи [8]. Хімічні методи також є пріоритетними для отримання електродних матеріалів мезопористої структури з використанням карбідів та інших сполук вуглецю при проведенні реакцій у розчинах, конденсації і застосуванням прийомів координаційної хімії [45,46]. Іншим основним підходом для одержання карбонвмісних електродів є сучасна технологія 3D-друку наноматеріалу на підкладку. Це дозволяє отримувати пласкі електроди певної форми, включаючи гнучкі електроди, що важливо для сучасної електронної техніки [47-55]. 3D-друк може забезпечити формування пористих карбонвмісних структур товщиною 10 мкм та більше [46-50]. Тому ця технологія вважається однією з найперспективніших у створенні наступних поколінь електродів для іонних акумуляторів, суперконденсаторів, паливних елементів, електрокаталізаторів тощо [47,49,51,52].

Одним з ефективних шляхів поліпшення необхідних функціональних характеристик карбонвмісних наноматеріалів є їх легування гетероатомами. Легування зазвичай здійснюють двома способами: в процесі синтезу або вже після отримання наноструктури. Для легування *in situ* при синтезі вуглецевих матеріалів хімічні реагенти, які містять гетероатоми, безпосередньо змішують з джерелами

вуглецю або проводять синтез в атмосфері, що містить активні гази. Гетероатомне легування також можна здійснити вже для готового карбонвмісного матеріалу шляхом численних хімічних реакцій, піролізом прекурсорів у присутності різних хімічних реагентів чи газів або шляхом плазмової обробки. Отримані вуглецеві структури часто активують нагріванням при невисоких температурах з лугами чи кислотами (до 200°C) або піролізом при високих температурах (до 1000°C) в атмосфері активних газів-активаторів – водень, аміак, азот, вуглекислий газ та ін. [1,8]. Іншим способом отримання легованих карбонвмісних матеріалів є піроліз полімерів чи нафтопродуктів в інертному середовищі або газоподібному стані [1,8,15]. Температура хімічної активації зазвичай нижче, ніж в процесі фізичної активації, що підвищує ймовірність утворення пористої архітектури. Однак, хімічна активація, як правило, потребує додаткового кроку очистки кінцевого продукту від залишкових хімікатів [4,16,17]. Слід також зазначити, що при виготовленні карбонвмісних матеріалів для енергозберігаючих технологій успішно використовують біомаси, целюлозу та її модифіковані похідні, відходи сільськогосподарського рослинного виробництва [56,57]. Основними перевагами такого підходу є не лише дешевизна, а й можливість отримати унікальні карбонвмісні наноструктуровані форми за умов збереження первинної мікроструктури (нановолокна, нанотрубки і т.і.). Крім того, наявність у складі рослинної сировини гетероатомів (N, P, S та ін.) іноді дозволяє отримати легований матеріал в одну стадію. Даний напрямок продовжує сьогодні швидко розвиватися.

Не менш цікавими відносно практичного застосування є мезопористі карбонвмісні матеріали або композити, які одержано окисненням і полімеризацією синтетичних органічних сполук. Зокрема, високо провідні полімери [58], такі як поліаніліни (PANI) [59,60] мають значну перспективу практичного використання в електродах суперконденсаторів. Це обумовлено не лише високою електропровідністю і питомою площею поверхні PANI (при низькій собівартості) [61,62], а й додатковими можливостями підвищення ємності завдяки швидким окисно-відновним процесам за рахунок наявності атомів нітрогену, як активних центрів. Синтез наноматеріалів на основі PANI зазвичай проводять окисною

полімеризацією аніліну у кислому середовищі [63,64]. Було виявлено, що умови отримання PANI мають безпосередній вплив на площу поверхні і електрохімічні властивості полімеру. Це обумовлює подальші дослідження у цьому напрямку.

Серед нових карбонвмісних наноматеріалів, що мають великі перспективи практичного застосування для енергозберігаючих технологій, не так давно було виявлено нове сімейство 2D графен-подібних карбідів (та/або нітридів) перехідних металів, які одержало узагальнену назву MXenes [65-70]. Загальний склад MXene-ів описують формули  $Ti_2CT_x$ ,  $Ti_3C_2T_x$  і т.п., де Т – зазвичай гідрофільні групи (карбоксильна, гідроксильна, фторидна), які в значній кількості містяться на поверхні 2D-листів наноматеріалу. Наявність функціоналізованих груп при значній площі поверхні забезпечує високу ємність характеристики електродів для іонних акумуляторів і суперконденсаторів на основі MXene-ів [65,69-73]. Як правило, MXene-ни отримують зі змішаних карбідів  $M_{n+1}AX_n$  з шаруватим типом структури шляхом вибіркового травлення шарів А у водному розчині фтор водневою кислотою і наступним розділенням шарів під дією ультразвуку [74,75]. При цьому 2D-листів MXene-ів зберігають дуже високу електропровідність, без явного погіршення у порівнянні з їх об'ємними аналогами [75]. Більш того, для MXene-ових 2D-шарів характерна швидка інтеркаляція/деінтеркаляція іонів, що вдало може використовуватися для енергозберігаючих електродів [76-79]. У таблиці 1.2 наведено характеристики ємності для ряду електродів на основі 2D-карбонвмісних наноструктур для суперконденсаторів. Як видно з наведених даних, в більшості випадків MXene-ни не лише не поступаються rGO, а й переважають їх.

Таким чином, 3D-ієрархічні мезопористі гетероатоми-леговані карбонвмісні наноструктури на сьогодні широко створюються та досліджуються як основа електродних матеріалів для зберігання та перетворення енергії у різні форми. Синтез реальних 3D карбонвмісних матеріалів зі структурною однорідністю, як і раніше, залишається складним завданням. Подальші дослідження у цьому напрямку слід направляти на розробку прийомів одержання вдалих композицій на основі різних форм вуглецевих і гібридних композитів з метою створення універсальних ефективних систем електрохімічного накопичення і зберігання енергії.

Таблиця 1.2.

Характеристики об'ємної та питомої ємності для електродів на основі 2D-карбонвмісних наноструктур (rGO та MXene-ів).

Матеріал електроду	Електроліт	Умови тестування	Об'ємна ємність, $\text{Ф} \cdot \text{см}^{-3}$	Питома ємність, $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$	За даними
rGO	1 М КОН	$0,5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$	-	25	[80]
rGO/CoAl-LDH	1 М КОН	$1,0 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$	-	122	[80]
rGO гідро гель	1 М КОН	$1,0 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$	176,5	161,1	[81]
$\varepsilon\text{-Mn}_2\text{O}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	30 % КОН	$1,0 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$		210	[82]
Плівка $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNT}$	1 М $\text{MgSO}_4$	$2,0 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$	390	150	[83]
Глина $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	$2,0 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$	900	245	[84]
d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ папір	1 М КОН	$2,0 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$	320	129	[85]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$	1 М КОН	$2,0 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$	-	120	[86]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PVA-KOH}$	1 М КОН	$2,0 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$	-	168	[87]
Композит $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{rGO}$	1 М КОН	$1,0 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$	-	154,3	[69]

## 1.2. Карбонвмісні та оксидні наноструктури для мікро- і гібридних суперконденсаторів.

Інтенсивний розвиток електротранспорту та портативної електроніки не можливий без ефективних джерел живлення з високою ефективністю перезарядки – акумуляторів та суперконденсаторів. В ідеальному випадку енергонакопичуючі пристрої повинні витримувати мільйони циклів зарядка-розрядка зі збереженням високої специфічної потужності і енергії [88]. У огляді літератури основну увагу приділено електродним матеріалам на основі карбонвмісних та оксидних сполук для суперконденсаторів.

Широко прийнято, що електричні двошарові конденсатори, також відомі як суперконденсатори (СК), які зібрано на основі вуглецевих електродів (як правило активоване вугілля різних марок), за критеріями собівартості є достатньо ідеальним варіантом для створення потужних енергозберігаючих пристроїв [88,89]. Конструкція СК є досить простою: два вуглецеві електроди просякнуті електролітом та відокремлені мембраною, як і у загальному випадку електролітичного конденсатора. Однак, відмінним є те, що електрод СК складається з металевого колектора, покритого шаром пористого вуглецевого матеріалу з високою питомою поверхнею [89]. Такі СК є довговічними з практично необмеженим ресурсом

зарядка-розрядка [89]. Подальше вдосконалення цих пристроїв пов'язане з двома факторами: вдосконалення методів і прийомів отримання активованого вугілля з максимальною площею поверхні та розвиненою мікро-, мезо- та макропористою системою каналів, а також оптимізація умов збирання. Удосконалення збирання направлено на мінімізацію внутрішнього опору, що обумовлений як матеріалом і товщиною електроду, так і типом електроліту та перехідним опором між електродним матеріалом і струмоприймачем [90-93].

Хоча СК на основі активованого вугілля і можуть частково вирішити питання джерел живлення для транспортних засобів, однак не в повній мірі. В зв'язку з цим швидкими темпами розвивається дослідження електрохімічних СК, принцип роботи яких базується на окисно-відновних реакціях на поверхні. Такі пристрої займають проміжне місце між іонними акумуляторами і традиційними двошаровими СК на основі вуглецевих матеріалів та класифікуються як псевдо конденсатори. У випадку, коли в складі накопичувача енергії є два типи електродів, на одному з яких відбуваються окисно-відновні перетворення, а на іншому – фізична сорбція іонів, такі пристрої називають асиметричними СК. Електрод, на якому відбувається окисно-відновний процес зазвичай базується на сполуках перехідних металів (найчастіше це оксиди чи оксиди/гідроксиди перехідних металів зі змінними валентностями) або струмопровідні полімери типу поліанілінів чи піролів. За останній час значні зусилля науковців були направлені на створення СК з використанням наноструктурованих оксидів перехідних металів, таких як  $\text{RuO}_2$  [94],  $\text{MnO}_2$  [95-100],  $\text{Co}_x\text{O}_y$  [101,102],  $\text{NiO}$  [103] та ін. Значна питома ємність при відносно невисокій ціні оксидів/гідроксидів перехідних металів дозволяє розглядати їх як одну з найперспективніших основ для електродів СК. Так, наприклад, теоретична питома ємність  $\text{MnO}_2$  складає близько  $1370 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ . Однак слід відмітити, що на практиці ємність цього матеріалу в значній мірі залежить як від типу кристалічної ґратки оксиду та його легування, так і від наноструктурованості частинок [104-109]. Тому одержання наночастинок певної архітектури для сполук перехідних металів та їх композитів з електропровідними матрицями є на сьогодні актуальним та важливим завданням.

Ще одним напрямком створення новітніх СК є мініатюризовані та гнучкі пристрої. Гнучкі СК, як один з перспективних пристроїв для накопичення енергії, можуть бути використані в якості джерел живлення високої потужності для портативної функціональної інтегрованої електроніки з урахуванням особливостей її контрольованого розміру, можливої деформації, вимог безпеки і зручності кріплення, наприклад до людського тіла [110-115]. На сьогодні вже запропоновані різні типи мобільних гнучких СК з великою різноманітністю підкладок, електродних матеріалів, електролітів і конструкцій [116-118]. СК, що вмонтовано в одяг або кріпляться безпосередньо до шкіри виготовляють у вигляді 1D волокон або максимально 2D плоскими. Такі підходи у формуванні 1D чи 2D форм були запропоновані на початку сторіччя [119,120] та мали подальший швидкий розвиток (рис. 1.2).

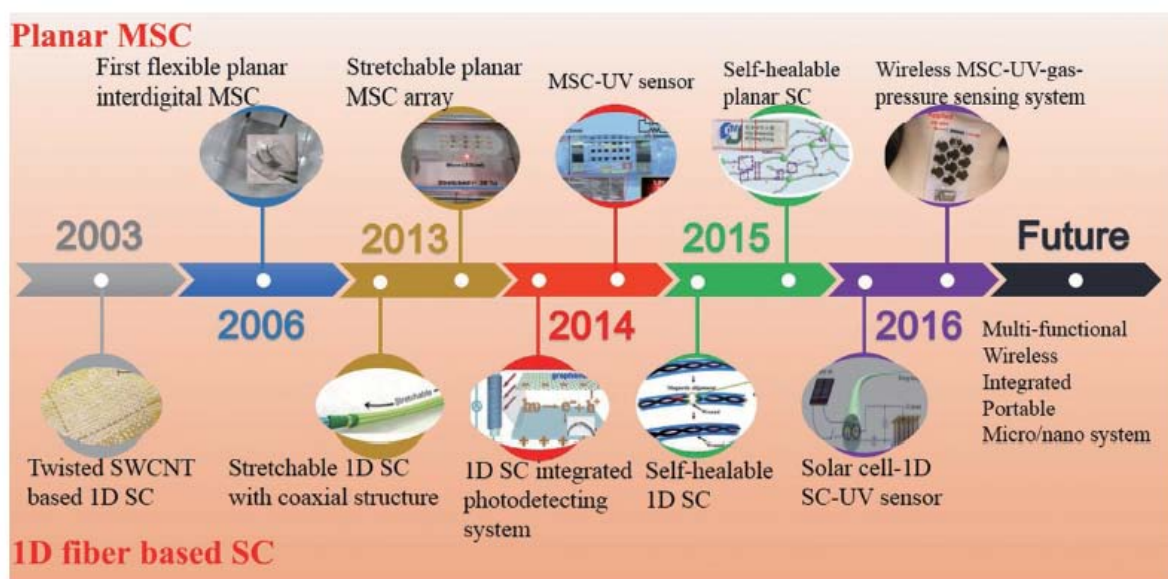


Рис. 1.2. Рис. 1. Розвиток розробки мікросуперконденсаторів на основі 1D-систем: 2003 рік – СК на основі 1D жорстких волокон CNT [119]; 2006 рік – гнучкі плоскі масиви МСК [120]; 2013 рік – розтяжний 1D СК з коаксіальною структурою [121] та масиви МСК, що розтягуються [122]; 2014 рік – гнучкий МСК інтегрований з UV датчиком [123] та 1D СК інтегрований з фото фіксуючою системою [124]; 2015 рік – СК зі здатністю «само зцілюватись» [125,126]; 2016 рік – мультисенсори інтегровані з бездротовими масивами МСК [127] та 1D сонячна панель інтегрована з МС-UV сенсором [128].

Сучасний стан проблеми створення зазначених типів СК детально освітлено у нашому огляді [129]. Огляд сфокусовано на досягненнях і майбутніх перспективах мобільних СК, включаючи 1D волоконні і 2D пласкі СК, підсумовує стратегії їх створення, містить приклади закріплених на одязі чи на тілі коаксіально-скручених 1D пристроїв та 2D СК мікросхем. Крім цього, проведено аналіз для використаних різних типів підкладок (гнучкі, підкладки, що розтягуються чи «само зцілюються»), твердотільних електролітів і електродних матеріалів для МСК. Також у огляді представлені створені пристрої з гнучкими СК, що інтегровані у мікросхемами: керовані мобільні СК з фотофіксуючими пристроями, автономні системи зондування, інтелектуальні мікропристрої, пересувні системи «все в одному» (система збору і зберігання енергії та функціональна одиниця, що живиться від такого джерела). На кінці завершення у роботі дискутуються існуючі проблеми для мобільних СК, а також подальші можливості і перспективи для виготовлення інтелектуальних суперконденсаторів, які зберігають експлуатаційні характеристики при різних типах механічних деформацій.

### 1.3. Наноматеріали для енергоперетворюючих технологій

Швидке зростання попиту на електроенергію в світі поставило перед енергетичним сектором низку важливих завдань, як в плані виробництва електроенергії, так і її зберігання, транспортування і ощадливого використання. Створення нових наноматеріалів різної природи та функціонального призначення багато в чому направлено на вирішення саме цих проблем. Слід відмітити, що наноматеріали широко використовуються в сонячній енергетиці (структуровані напівпровідники, поглинаючи чи захисні плівки і т.п.) з метою поліпшення коефіцієнту перетворення енергії світла та подовження терміну експлуатації сонячних панелей. Однак, генерація енергії від відновлюваних джерел (сонячна енергія, енергія вітру) значно залежна від погодних умов і має періодичний характер. Особливо гостро це питання постає коли генерація перевищує навантаження енергосистеми та є необхідним швидке транспортування, накопичувальне зберігання або ж перетворення електричної енергії в іншу зручну форму.

Перетворення електроенергії в інші види палива є одним із найперспективніших підходів, причому ідеальним екологічним паливом є водень [130-133], який може безпосередньо використовуватись як для двигунів внутрішнього згорання, так і зворотно перетворюватись для виробництва електроенергії з використанням паливних елементів. Одержання водню від відновлюваних джерел передбачає два основні шляхи: електроліз води або її безпосереднє розщеплення фото-електрохімічним методом. Обидві технології передбачають використання каталізаторів, серед яких наноматеріали займають чільне місце. Не менш важлива роль наноструктурованих композицій і в іншій сфері – каталізatori для руйнування газів-забруднювачів, які виникають як наслідок виробництва електроенергії традиційним способом при спалюванні викопного палива або вихлопних газів транспортних засобів. Нарешті, нанотехнології на сьогодні почали широко використовуватись для енергозберігаючих технологій, наприклад наноформи люмінофорів, що використовуються у світлових діодах, системах освітлення, датчиках, електроніці. Області використання наноматеріалів у енергоперетворенні на сьогодні є надзвичайно широкими. Тому у подальшому огляд літератури обмежено розглядом лише систем і технологій, які безпосередньо пов'язані з дисертацією.

### 1.3.1. Електрокаталізatori для електролізу та фоторозкладу води

Відомо, що водень є екологічно чистим і високоефективним "ідеальним" паливом [130]. Серед різних передових технологій виробництва водню електролізом є одним з найбільш привабливих напрямків. Водень, що утворюється в результаті електролітичного розщеплення води, практично не містить домішок. Незважаючи на цю перевагу, лише дуже невеликий відсоток водню, вироблено в світі за допомогою електролізу. Це пов'язано з більш високою ціною такого водню у порівнянні з воднем, що отримано з метану. Успіх технології виробництва водню з використанням електролізу води пов'язано з двома факторами: можливістю одержання дешевої або надлишкової електроенергії з поновлюваних джерел та вдосконаленням технологій розщеплення води.



Для процесу розкладу води електролізом у реакції виділенні кисню (OER) і водню (HER) необхідні значні надлишкові електричні потенціали, що призводить до додаткових втрат енергії. А отже, на сьогодні інтенсивно проводяться дослідження, що направлені на розробку різних типів електрокаталізаторів, які здатні зрушити потенціал розкладу води до його термодинамічної межі (1,23 В). Особливо критичною ланкою тут прийнято вважати процес виділення кисню на поверхні каталізатора, що включає чотири стадії перетворень [134].

Найбільш ефективними і стабільними електрокаталізаторами з відносно низькими надлишковими значеннями перенапруги є матеріали на основі благородних металів (оксиди Ru і Ir демонструють хороші показники для OER, а металева Pt – HER), які прийнято вважати «золотими стандартами» каталітичної активності при проведенні електролізу як в лужному, так і кислому середовищі [135-138]. Висока вартість і обмежені запаси цих благородних металів перешкоджають їх широкому використанню. Відповідно, за останні десятиліття значні зусилля науковців направлені на їх заміну економічно ефективнішими альтернативними електрокаталізаторами розкладу води. На сьогодні вже запропоновано велику кількість альтернативних систем, що включають як карбонвмісні каталізатори [1,15,139-141], так і сполуки металів з переміною валентністю (W, Mo, Co, Ni, Mn, Fe, Ti та ін.) [141-146]. За останній час значних успіхів було досягнуто у розробці сучасних електрокаталізаторів на основі сполук перехідних металів, їх комбінації та композитів з карбонвмісними сполуками. Для здійснення електрокаталітичних реакцій виділення кисню (OER) та водню (HER) успішно використано бори́ди [148,149], карбіди [149-151], нітриди [147], фосфіди [152-156], халькогеніди [157-159], оксиди чи гідроксиди [160-163], фосфати [134,164-166] полівалентних металів, а також багатокомпонентні системи [147,167-172] і композитні матеріали [151,173-177]. Необхідно зазначити, що ціла низка сполук також проявляє властивості біфункціональних каталізаторів як для реакції OER, так і HER [134,151,154,155,169-171]. Розробка біфункціональних електродних матеріалів є важливою задачею, так як така технологія передбачає виготовлення

лише одного типу універсального електроду. Наноформа та певне структурування сполук *3d*-металів дозволяє суттєво поліпшити властивості таких каталізаторів.

Надзвичайно велика кількість наукових публікацій і оглядів за останні роки, що присвячено електрокаталізаторам процесів OER і HER, не дозволяє представити в повній мірі одержані результати в межах даного огляду. Однак, можливим є сформулювати певні узагальнення. Як показує аналіз літературних даних, на ефективність електрокаталізу процесів OER та HER впливає значна кількість факторів, серед яких слід виділити наступні: 1) хімічний склад каталізатору, з урахуванням можливості виникнення синергетичних ефектів для елементів різної природи; 2) форму і площу поверхні частинок каталізатора; 3) швидкість переносу електронів від каталізатору до підкладки-колектора, що безпосередньо пов'язано з електропровідністю матеріалу; 4) тип кристалічної ґратки каталізатору або його аморфний стан; 5) матеріал і властивості електроду-колектора (в дослідженнях у якості електроду-колектора зазвичай використовують титанові чи мідні пластини, NF (спінений нікель), FTO (легований флюором оксид стануму), GCE (скло-графітові електроди), CC (карбонове волокно) та ін.); 6) принцип поєднання між каталізатором та електродом, що пов'язано з особливостями його виготовлення; 7) наявність композиту, який сприяє максимально швидкому перенесенню електронів між каталізатором і підкладкою-колектором; 8) швидкість деградації каталізатора в процесі електрохімічної реакції; 9) утворення нових кристалічних або аморфних фаз (вторинні каталізатори) на їх стійкість.

Слід наголосити, що при отриманні електрокаталізаторів надзвичайну увагу приділяють формі частинок активного матеріалу – наночастинки, тонкі нанолісти, нанокристали, нанотрубки, нанострижні, загострені нанострижні та ін. Для отримання різних наноформ використовують практично весь арсенал відомих хімічних і фізичних методів: традиційний твердо фазний синтез, осадження з розчинів, гідротермальний метод, електроосадження у різних варіантах, синтез за шаблоном, синтез *in situ*, 3D-друк та ін. Дослідження у цьому напрямку продовжують на сьогодні бурхливо розвиватися.

Іншою привабливою ідеєю отримання водню з води є фото-електрохімічний (PEC) розклад води під дією сонячного світла. Хоча цей метод і вважають вдалим засобом перетворення сонячної енергії, але на перешкоді знаходиться низька ефективність цього процесу [178,179]. Як і у випадку розкладу води електролізом, фото-каталітична оксидація води має багатоступінчатий механізм, що передбачає лімітування певною стадією процесу переносу електронів [163,165,180,181]. Для виготовлення фотоанодів на сьогодні успішно використано різні типи оксидів  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [182-184],  $\text{TiO}_2$  [185-188],  $\text{WO}_3$  [189-191], а також складні оксиди, серед яких матеріали на основі  $\text{BiVO}_4$  вважають одними з найбільш перспективними [192-197]. Хоча  $\text{BiVO}_4$  й має відповідну валентну зону для проходження реакції OER [196,197], незначна рухливість і швидка рекомбінація зарядів є несприятливими факторами для його використання.

Для поліпшення продуктивності фотоанодів на основі  $\text{BiVO}_4$  були одночасно використані со-каталізатори, які сприяють OER процесу ( $\text{RuO}_2$  [198], оксиди, фосфати та борати кобальту чи нікелю [199-204]). Слід відмітити, що ряд напівпровідників на основі вісмуту ( $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ) також викликають значний інтерес як матеріали для PEC [205-207]. Однак, моноклінна модифікація  $m\text{-BiVO}_4$  вирізняється чудовим видимим світлочутливим діапазоном. Положення валентної смуги  $\text{BiVO}_4$  розташоване нижче потенціалу окислення води, що дозволяє його використання для PEC. В той же час, практично всі матеріали PEC потребують додаткових со-каталізаторів виділення кисню з причин швидкої рекомбінації фотогенерованих електронно-діркових пар. Задача вдалого поєднання таких матеріалів та со-каталізаторів у композити із забезпеченням ефективного транспорту генерованого заряду до активних поверхневих центрів OER процесу все ще залишається значною проблемою. При цьому необхідною умовою до со-каталізаторів є висока площа поверхні, що передбачає формування на поверхні фотогенеруючого аноду наноструктур сполук-каталізаторів 1D- чи 2D-типу (нанострижнів, пластівців, сітчастих утворень).

### 1.3.2. Каталізатори нейтралізації транспортних вихлопів

Вимога до забезпечення максимальної площі поверхні є загальною для каталізаторів всіх типів гетерогенних каталізаторів, що означає пріоритетність використання стійких активних наноструктурованих форм каталізаторів. У енергетичній сфері каталізатори використовують не лише для процесів перетворення енергії, а й для вирішення питань зменшення шкідливих викидів у атмосферу. Викиди оксидів азоту ( $\text{NO}_x$ ) із стаціонарних і автомобільних джерел становлять серйозну загрозу для навколишнього середовища [208,209]. Крім цього, дизельні двигуни також додатково забруднюють атмосферу оксидом карбону (II) та ультра-дисперсними формами вуглецю (сажа) [210], що є однією з основних причин виникнення смогів та багатьох респіраторно-судинних захворювань [211]. Створення наноструктурованих каталізаторів є одним із основних шляхів для вирішення цієї проблеми, що стало за останній час предметом багатьох досліджень. При цьому увагу приділяють не лише технологіям одержання наночастинок чи наноархітектур, а й процесам легування базових сполук, так як активність легованих та нелегованих каталізаторів часто суттєво відрізняється.

У загальному випадку каталізатори для нейтралізації вихлопних газів базуються на металічних або складнооксидних каталізаторах або їх композитах. Металеві наноструктури викликали значний інтерес завдяки їх величезному потенціалу застосування в різних галузях – електроніці, медицині, створенні зондів і особливо в області каталізу [212-215]. За останні кілька десятиліть велика кількість каталізаторів на основі благородних металів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au) показала чудову активність у різних типах каталітичних реакцій [216-229]. Значні зусилля науковців на цьому напрямку направлені на підвищення каталітичної активності і ефективності за рахунок контрольованого наноструктурування форми і розміру частинок благородних металів, оскільки каталітичні характеристики суттєво залежать саме від цих факторів [230,231]. Ці дослідження продовжують динамічно розвиватися і на сьогоднішній день.

Складнооксидні каталізатори для знешкодження вихлопних газів, як правило, базуються на сполуках *3d*-металів (Cu, Mn, Fe, Co, Cr, V та ін.) або металів із

перемінною валентністю (вольфрам, молібден і т.і.), що з часом можуть успішно замінити каталізатори на основі благородних металів [232]. Вихлопні газы, особливо у випадку дизельних двигунів, одночасно містять оксиди нітрогену  $\text{NO}_x$  та тверді частинки сажі. Така комбінація (одночасна наявність окисника  $\text{NO}_x$  та відновника – сажа) породила ідеї створення єдиного каталізатора, що сприяє процесу спалювання сажі за рахунок  $\text{NO}_x$  [233,234]. Цей підхід може забезпечити одночасне видалення двох переважаючих забрудників [235-238]. Певні успіхи при здійсненні цієї ідеї було досягнуто при використанні складних оксидів зі структурою шпінелі, які містили кобальт [235-241], наприклад  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [239],  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [236], система  $\text{Co-Mg-Al-O}$  [238]. Аналіз отриманих результатів вказує, що подальше вдосконалення каталітичних властивостей кобальтвмісних шпінелей може бути пов'язане з їх легуванням металами з перемінною валентністю з метою отримання синергитичного ефекту за рахунок виникнення нових типів каталітичних центрів [242,243]. Не менш важливою при цьому залишається наноформа частинок каталізатору, що вказує на необхідність подальшого вдосконалення синтетичних шляхів контрольованого легування наночастинок складних оксидів.

Ще один підхід у видаленні  $\text{NO}_x$  газів з автомобільних вихлопів є селективне каталітичне відновлення (SCR). Цей метод вважають одним з найбільш перспективних, завдяки його високій ефективності, селективності та економічності [244-246]. На сьогодні SCR промислові каталізатори вже широко застосовуються для видалення оксидів азоту з вихлопних газів. Базовий склад таких промислових каталізаторів можна описати як  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{Mo})/\text{TiO}_2$ . Ці каталізатори мають високу активність та є досить стабільними в інтервалі робочого діапазону  $300\text{-}400^\circ\text{C}$  [246,247]. Однак, незважаючи на суттєвий прогрес в цій області, каталізатори SCR на основі  $\text{V}_2\text{O}_5$  все ще мають ряд недоліків. Крім значної токсичності сполук ванадію, ванадій як активний компонент може також каталізувати оксидацию  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  у вихлопному газі.  $\text{SO}_3$  реагуючи з водою та аміаком утворює бісульфат амонію ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), плівка якого осідає на поверхні каталізатора, що призводить до швидкого падіння каталітичної активності. Таким чином, наявність сірки в складі пального призводить до швидкого отруєння каталізаторів на основі  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ще одним

недоліком промислових SCR каталізаторів є те що при температурах вище за 500°C вони суттєво втрачають свою селективну активність через реакції прямого окислення аміаку киснем [248]. Тому, враховуючи вищевикладені проблеми, багато дослідників намагаються розробити нові екологічно чисті каталізатори NH<sub>3</sub>-SCR для заміщення ванадію іншими оксидами металів. Наприклад, запропоновано перспективний каталізатор SCR на основі системи CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> з високою активністю в діапазоні температур 275-400°C [249]. Згодом, було показано, що легування CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> каталізатора ванадієм [250] і вольфрамом [251] збільшує його каталітичну активність. Також перспективною з точки зору SCR процесів є система WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> з хорошими показниками вище за температуру 500°C [252-255]. Слід відмітити, що на властивості SCR каталізаторів WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> суттєвий вплив має метод отримання та морфологія частинок [256,257]. Серед основних методів одержання каталізаторів WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> системи слід виділити метод просочування [252-254], сумісного осадження [256] і золь-гель метод [257]. Зазначена система також вирізняється тим, що володіє не лише SCR, а й фотокаталітичними властивостями [257].

Підсумовуючи властивості сучасних SCR каталізаторів, побудованих на основі амфотерних оксидів (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>), слід констатувати, що вони мають досить високу ефективність для знешкодження NO<sub>x</sub> газів транспортних вихлопів. Однак, вони також проявляють низку недоліків, які обмежують універсальність їх застосування. Вже зазначалося, що присутність у вихлопах SO<sub>2</sub> спричиняє швидке отруєння каталізаторів. Крім того, при використанні каталізаторів SCR на установках спалювання твердих побутових відходів чи вугілля може відбуватися їх отруєння йонами лужних або лужноземельних металів [258-262], які присутні у летючій золі. Захоплення лужних металів поверхнею каталізатора призводить до зменшення кількості активних центрів для SCR V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>(Mo)/TiO<sub>2</sub> [259]. Відповідно, подальші дослідження також направлено на вирішення цих проблем – пошук більш стійких до каталітичного отруєння систем або ж ефективних, дешевих та швидких методів регенерації отруєних каталізаторів.

### 1.3.3. Люмінофори та напівпровідники для енергозбереження

Однією з основних задач сучасної енергетики є не лише вдосконалення технологій отримання і ефективного зберігання енергії, а й заощадливе її споживання. Зокрема, за останній період використання наноматеріалів із люмінесцентними, оптичними та напівпровідниковими властивостями відкрило нові можливості щодо ефективного перетворення і збереження енергії. Відомо, що ряд оксидних сполук, легованих центрами люмінесценції (наприклад іонами РЗЕ) є базисом для сучасних фосфорів, які використовуються в тому числі у високо заощадливих джерелах освітлення. Наноструктурування таких матеріалів з однієї сторони значно збільшує співвідношення поверхні до об'єму, що сприяє світловіддачі, а з іншої, за рахунок розмірних ефектів, дозволяє впливати на оптичні характеристики.

Леговані нанорозмірні люмінофори привертають велику увагу дослідників у зв'язку з їх високим потенціалом до застосування в областях оптоелектронних пристроїв, лазерній техніці та ін. [263]. Вплив на оптичні смуги поглинання, перепоглинання та випромінювання світла стає можливим завдяки обмеженості розмірів наночастинок при їх різнотиповому легуванні. Так, наприклад, для оксидів  $\text{La}_2\text{O}_3$  і  $\text{Y}_2\text{O}_3$  легованих європієм спостерігається зміна для смуг збудження і краю поглинання залежно від розміру частинок і температури [264,265]. Значний інтерес з точки зору ефективності представляють також складні молібдати, вольфрамати, фосфати, ванадати, силікати, фториди чи оксофториди та інші складні оксиди (фториди) леговані або мультилеговані РЗЕ та металами-активаторами люмінесценції.

За останній час нанокристали (NCs) складних оксидів, легованих іонами лантаноїдів, привертають до себе все більшу увагу дослідників завдяки своїм особливим властивостям, таких як значний зсув Стокса, швидке випромінювання, тривалий термін служби фосфору [266,267]. Використання цих властивостей легованих РЗЕ NCs є важливим для застосування у біомедичних та індикаторних пристроях, оптичному зв'язку, спектральних фотоперетворюючих елементах [268-

271]. Слід відмітити, що мультилегування NCs PЗЕ відкриває додаткові можливості, такі як перетворення низькочастотних фотонів до високочастотних, що є перспективним з точки зору створення широкої палітри різнокольорового випромінювання з високою фото стабільністю [272-276]. Як приклад, може бути наведено подвійне легування фторидної матриці  $\text{NaYF}_4$  іонами  $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ . Іони  $\text{Yb}^{3+}$  мають достатньо сильну абсорбцію близько до 980 нм, а матриця фториду має відносно низьку енергію фонона, що може пригнічувати ефект гасіння люмінесценції від іонів лантаноїдів і поліпшити ефективність їх випромінювання зі збуджених рівнів [277-279]. У інших випадках подвійне легування  $\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$  низькою складних оксидів також демонструє со-активаційний ефект, що призводить до зростання випромінювання [280]. Можливими також є й інші шляхи підвищення люмінесценції з використанням інших комбінацій сумісного легування [266].

Слід наголосити, що наноструктура люмінесцентної матриці є одним з ключових факторів, який впливає на фотолюмінесценцію легуючих іонів [281,282]. У 1987 році Яблунович та Джон ввели поняття фотонних кристалів (PCs) [283,284]. Періодична електромагнітна модуляція, яка присутня у PCs, може формувати фотонну заборонену-смугу (PSB) – смугу частот де поширення світла для фотонних кристалів заборонено, що різко змінює оптичні властивості таких об'єктів. Завдяки цьому ефекту матеріали з властивістю PSB стали основою для ряду нових пристроїв – мініатюрних лазерів, світло-випромінюючих діодів, біомаркерів, фотоелементів та ін. [285-290]. Однак потенціал практичного використання фотонних кристалів на сьогодні залишається все ще не вичерпаним. Низка фізичних явищ залишається маловивченою, зокрема питання поліпшення люмінесцентного квантового виходу для РЗЕ центрів, які вбудовано в PCs [291-295]. Властивості фотонних кристалів, які леговані або мультилеговані іонами лантаноїдів все ще потребують досліджень. Це вимагає в подальшому вивчення як фізичної природи фотонних кристалів, так і перспектив їх практичного застосування. Відповідно, необхідним є майбутнє вдосконалення методів отримання нанокристалів складних оксидів, які леговані РЗЕ.

Ще одним типом новітніх матеріалів для трансформації світлової енергії є квантові точки (QDs). Напівпровідникові QDs демонструють добре відому



поведінку квантування через локальне утримання електронів [297], що може бути використано у сонячній енергетиці при створенні високоефективних гібридних сонячних елементів. На початку нинішнього століття для цих об'єктів чисельні роботи в області фундаментальної фізики були зосереджені на розмірно-залежних оптичних та електронних властивостях і часі мульти-екситонної релаксації [297-299]. Було виявлено, що колоїдні напівпровідникові QDs демонструють значний потенціал для їх практичного використання у широкосмугових поглинаючих сонячних елементах та у якості флуоресцентних маркерів у біології чи медицині [300-302]. Слід зазначити, що наноструктурування QDs за принципом ядро-оболонка надає додаткові можливості до маніпуляції їх енергетичними рівнями [303]. На відміну від планарних квантових ям і надграток [304-308], квантований розподіл енергетичного рівня QDs залежить не лише від неузгодженості решітки ядро-оболонка, а й від розміру ядра та товщини оболонки. Це призводить до перерозподілу квантових рівнів енергії QDs і надає можливість змінювати між ширину енергетичної щілини між ними чи розширити діапазон випромінювання від видимого до інфрачервоного світла [309]. Структура ядро-оболонка для QDs також передбачає можливості подавляти флуоресцентне миготіння, що може знайти подальше практичне використання [310].

На сьогодні властивості квантових напівпровідникових точок з гетероструктурою ядро-оболонка досліджені вже для низки систем, наприклад CdTe/ZnS (тип I) та CdTe/CdSe (тип II). Цікавим є випадок типу I CdTe/ZnSe [303]: 1) коли розмір ядра CdTe є малим (3,5 нм) та зі збільшенням товщини оболонки відбувається поступове перетворення типу I до типу II, що пов'язано з посиленням квантовим утриманням і деформацією; 2) якщо ядро CdTe велике (7 нм), воно повертається до типу I через невелику напругу, як через те, що оболонка перевищує критичну товщину. Іншим цікавим випадком є QDs ядро-оболонка у системі CdTe/CdS, яку спершу було віднесено до структурного типу I [311-313], однак за іншими даними вона належить до типу II [303,314-317]. За даними [318] у цій системі також можливим є перехід між типами в залежності від товщини оболонки. Для подібних систем все ще існує значна кількість неоднозначностей, які

потребують подальших досліджень для розробки нових ефективних наноматеріалів для сонячних елементів.

За останній період в дослідженнях фотоперетворюючих напівпровідникових матеріалів сформувалося нове відгалуження. Основною концепцією цього напрямку є поєднання органічних полімерів з неорганічними напівпровідниковими наноматеріалами з метою формування гібридних композитів для фотоелементів наступного покоління з більш ефективним перетворенням світла [319-321]. У цих дослідженнях очікується, що утворені композити будуть одночасно гнучкими завдяки наявності полімеру та визначаються високою рухливістю заряду за рахунок присутності напівпровідникових NCs [322]. Як один з варіантів пропонується замінити типовий акцепторний матеріал в органічних сонячних елементах (похідних фулерену) напівпровідниковими нанокристаллами [323]. Оскільки поглинання похідних фулерену мало сприяє фотоструму у високоефективних органічних фотоелектричних пристроях, така проста заміна вважалася корисною для поліпшення продуктивності пристрою. Для поліпшення міжфазного контакту полімер/нанокристал у гібридних сонячних елементах були запропоновані різні підходи [324-328]. Однак, не зважаючи на надійне поєднання полімерів і нанокристалів, очікуваний переніс розділених у напівпровіднику зарядів через полімер до електрода виявився малоефективним [329-331]. Для підвищення продуктивності пристрою було запропоновано низку нових полімерів [332,333], проводилася оптимізація морфології полімерів і нанокристалів [334,335] та впровадження нових транспортних матеріалів-носіїв, наприклад вуглецевих нанотрубок, або ж модифікування нанокристалів [336-338]. Однак, успішне вирішення питання швидкого міжфазного переносу заряду у цих системах все ще залишається відкритим.

Як альтернатива до описаного підходу щодо створення гібридних сонячних елементів з основою полімер/нанокристал стали водорозчинні системи [339]. Такі фотоелектричні прилади є більш придатними з точки зору їх екологічності та суттєво різняться за принципами дизайну від своїх гідрофобних аналогів [340]. По-перше, водно-розчинні гібридні композити сонячних елементів демонструють

кращу термічну і морфологічну стабільність завдяки унікальним властивостям лігандів, що оточують нанокристали [341]. Наприклад, було показано, що діаметр квантових точок CdTe у водному розчині збільшився з 2,8 Нм до десятків нанометрів завдяки присутності полімерів [342]. Це вказує на їх роль транспортних носіїв між нанокристаллами. По-друге, за межами квантового обмеження проміжок між смугами вирощених нанокристалів подібний до об'ємного матеріалу, що максимально збільшує діапазон спектру поглинання і, таким чином, надає можливість покращити фотострум пристроїв. [343,344]. Головним є те, що розроблена структура пристрою сильно впливає на його продуктивність. Так, повідомлялося, що на основі водної системи полі(*p*-феніленвініліну) (PPV)- квантові точки CdTe гібридні сонячні комірки показали ефективність перетворення потужності (PCE) від 3,75% в планарному гетеропереході і максимальний фотострум 4,76%, який складав більш ніж  $16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  [345]. Це вказує на те, що у водних середовищах перерозподіл зарядів і транспорт носіїв у гібридних системах є високоефективним та, ймовірно, суттєво відрізняється від гідрофобних систем. Таким чином, дослідження гібридних водних фотовольтажних систем є актуальним у плані їх майбутнього практичного застосування.

Підсумовуючи огляд літератури слід зазначити, що карбонвмісні та неорганічні сполуки (метали, бінарні та багатокомпонентні оксиди чи інші сполуки) є основою у технологіях виготовлення електродних матеріалів для енергозберігаючих чи енергоперетворюючих технологій (акумуляторів, суперконденсаторів, каталізаторів, люмінофорів, напівпровідників). Звичайно, що в межах огляду літератури ми не можемо охопити всі сучасні матеріали та прогресивні розробки у цьому напрямку, тому зупинилися лише на певних з них та навели ряд конкретних прикладів. Однак, можуть бути виділені деякі основні тенденції. По-перше для активного матеріалу морфологія, розміри частинок та їх просторова архітектура є одними з ключових факторів, які забезпечують високорозвинену площу поверхні для фізичних та хімічних (електрохімічних чи каталітичних) процесів. Це є запорукою високої ефективності наноматеріалів. По-друге, хімічне модифікування карбонвмісних чи неорганічних наноматеріалів

дозволяє суттєво поліпшувати їх певні властивості та підвищувати стабільність експлуатаційних характеристик. По-третє, ефект нанорозмірності та форми успішно може бути використаний при енергоперетворенні та генерації енергії для вдосконалення оптичних, сенсорних, люмінесцентних матеріалів, в тому числі для надання їм нових практично корисних властивостей. Нарешті, створення композитних матеріалів та гібридних систем за участю наночастинок на сьогодні є одним з основних шляхів для розробки наступних поколінь електродних матеріалів різнопланового призначення, оптичних, люмінесцентних і сенсорних систем, матеріалів для каталітичних перетворень чи енергогенерації. Відповідно, подальші дослідження у зазначених напрямках слід вважати першочергово важливими.

## РОЗДІЛ 2

### ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ І МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ ТА ОСНОВНІ АНАЛІТИЧНІ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І РОЗРАХУНКОВІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Використані вихідні та допоміжні реагенти і матеріали

Для отримання карбонвмісних та оксидних наноструктур та інших типів нанооб'єктів були задіяні різноманітні методи нанохімії та інтерфейс-інженерії. Відповідно, у роботі використано значну кількість вихідних та допоміжних реагентів, переважно комерційного походження з високою кваліфікацією чистоти, основні з яких перераховано нижче.

Як основні неорганічні реагенти у синтезах були задіяні метали, їх оксиди та солі, а саме: порошки металевого алюмінію та іридію, гідрид та карбід титану ( $\text{TiH}_2$ ,  $\text{TiC}$ ), бутилат титану,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ацетат мангану (II) 4-х гідрат,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ацетат кобальту (II),  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNTe}$ , хлорид іридію (III) гідрат,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , вольфрамат амонію, метавольфрамат амонію,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Для проведення окисно-відновних реакцій застосовували наступні неорганічні реагенти:  $\text{NaNH}_2\text{PO}_2$ , йод,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

При виконанні роботи була задіяна велика група органічних реагентів та розчинників, основними з яких є: анілін, карбамід, тіосечовина, пірол, триоктилфосфін, олеамін, гексадециламін, октадециламін, 3-меркаптопропіонова кислота (МПК), оцтова кислота, оксалатна кислота, лимонна кислота, динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA), диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамід (DMF), N-2-метил піролідон (NMP), хлороформ, толуол, ацетон, етиловий та метиловий спирт.

При виготовленні карбонвмісних електродів для суперконденсаторів використовувалося активоване вугілля комерційного походження різних марок та виробників, карбонові нанотрубки (чистота > 95 %), відновлений графен-оксид.

В якості в'язучих добавок для створення електродної маси застосовували: Nafion (різних виробників), полівінілендифторид (PVDF) чи його суміші з іншими фторвмісними полімерами (наприклад, 80%PVDF + 20%PTFE), полівініловий спирт (PVA) та інші. Інші типи полімерів (PMMA – поліметилметакрилат, SYLGARD 184 Silicone Elastomer Base та ін.) також були використані для виготовлення еластичних електродних підкладок або кліше при одержанні наночастинок.

Для приготування робочих розчинів або желеподібних електролітів та коректування значення рН використовували кислоти, луги та солі, а саме: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, аміак (25% водний розчин), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>F, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, пропілен карбонат (PC). Зазначені реактиви використовували без додаткової очистки з урахуванням їх специфікації наданою компанією-виробником. При виготовленні розчинів електролітів з певною молярною або ваговою часткою, аналітичну наважку реагенту (або необхідний об'єм кислоти відомої концентрації) розчиняли у розрахованій кількості дистильованої або деіонізованої води чи органічного розчинника.

Для створення інертної атмосфери при синтезі застосовували аргон або азот з балонів з чистотою не нижче 99,98 %.

В якості струмопровідної основи для нанесення робочого електродного матеріалу, в залежності від поставлених задач, використано різні типи, форму та розмір струмопровідних підкладок, а саме: металеві пластини чи сітки (алюміній, нікель, нержавіюча сталь), спінений нікель (NF), склоподібний оксофторид стануму (FTO), напилені метали (золото). Металеві електроди перед нанесенням електродного матеріалу, як правило, знежирювали органічними розчинниками, видаляли поверхневі оксидні шари видаляли кислотним травленням, ретельно промивають деіонізованою водою і абсолютним етанолом.

Для створення модельних суперконденсаторів чи їх блоків використовували алюмінієві пакети вкриті з середини шаром стійкого полімеру, полімерні пакети чи монето-подібні сталеві корпуси. Зазначені матеріали в більшості випадків мали комерційне походження.

## 2.2. Основне лабораторне обладнання

Для проведення синтетичних робіт та аналітичних досліджень використовували електронні аналітичні терези з класом точності в залежності від поставлених задач (різних компаній виробників). Більшість основних синтетичних операції реалізувалася з використанням стандартного лабораторного скляного чи пластикового лабораторного посуду та обладнання (магнітні та механічні мішалки, систем для фільтрування чи центрифугування та ін.).

Експериментальні роботи при високих температурах здійснювали у муфельних чи трубчатих печах. При необхідності високотемпературний синтез чи термоліз в анаеробних умовах проводили у кварцових реакторах при безперервній проточній подачі інертного газу (аргон, азот) з використанням корундового чи порцелянового посуду (човники, тиглі). Висушування отриманих зразків та виготовлених електродів здійснювали у лабораторних сушильних або вакуум-сушильних шафах. Для синтезу при знижених температурах застосовано лабораторні кріостати. Усе зазначене обладнання оснащено електронними датчиками регулювання і контролю температури, тиску або швидкості подачі газів.

Проведення синтезу або вирощування плівок чи наноструктур в умовах гідротермальної взаємодії проводилися у сталених автоклавах з вкладеними тефлоновими стаканами з об'ємом від 50 до 100 мл. Автоклави поміщали у сушильні шафи з діапазоном робочих температур 20-300°C, оснащені автоматичними регуляторами для програмування необхідного температурного режиму.

При виготовленні гомогенних електродних мас та очищенні поверхонь струмоприймачів використано ультразвукову обробку (ультразвукові бані та диспергатори промислового виробництва). Для виготовлення електродів у ряді випадків застосовано пресування електродної маси з струмоприймачем. Пресування проводили з використанням лабораторних пресів у прес-формах або валкового пресу. Ряд плівкових електродів також отримано методом центрифугування (spin-coated технологія) на комерційних лабораторних установках.

Збирання низьких модельних суперконденсаторів проведено у боксах з інертною атмосферою, оснащених контролерами вологи та кисню.

### 2.3. Фізико-хімічні та аналітичні методи дослідження

Для ідентифікації та дослідження властивостей отриманих наноструктур використано наступні фізико-хімічні та аналітичні методи:

1) Дослідження будови та фазового складу одержаних зразків проведено методами порошкової рентгенографії (XRD) на дифрактометрах: DX2700 ( $\text{CuK}_\alpha$ -вип. з  $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ , режим 30кВ/30мА); Japan Rigaku 2550 ( $\text{CuK}_\alpha$ -вип., 40кВ/250мА); Japan D/max-RA ( $\text{CuK}_\alpha$ -вип., 50кВ/150мА); Rigaku D/max-2200/PC ( $\text{CuK}_\alpha$ -вип., 30кВ/30мА); Shimadzu, XRD-6000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -вип., 40кВ/40мА).

2) Скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) застосовано для досліджень особливостей мікроструктури, хімічного складу та розподілу елементів на поверхні (картування елементів методом рентгенівського енергодисперсійного аналізу) здійснено на електронних мікроскопах: Magellan 400 FESEM, JEOL JSM-5600; FESEM JEOLJSM-7500; SU8020 (HITACHI); NANOSEM 650-6700F.

3) Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), включаючи режими високої роздільної здатності (ВРПЕМ), електроннографії та енергодисперсійного аналізу проведено на мікроскопах: TEM, JEOL JSM 2010F (напруга 200 кВ); H8160 (Japan); JEM-2200FS TEM (напруга 200 кВ); JEOL-2100F TEM; FETEM (FEI Tecnaі G<sup>2</sup> F20); JEOLJEM-2010HT, а також силовий мікроскоп AFM, Bruker Multimode 8.

4) Дослідження поверхневого шару отриманих наноструктур здійснювали методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕМ) на спектрометрах: VG ESCALAB MK II; ESCALAB 250XL (монохроматичне  $\text{AlK}_\alpha$ - випромінювання з потужністю 150 Вт).

5) Спектри комбінаційного розсіювання світла (Раман спектри) записано на спектрометрах HORIBA Scientific T6400; Раман конфокальний мікроскоп WITec, Ulm (Germany) оснащений лазером з частотою 633 нм.

6) Інфрачервоні спектри поглинання зразків відзнято за допомогою спектрометрів: FTIR Bruker IFS-66V/S; Bruker VERTEX 80 V; FTIR Nicolet NEXUS



870 (оснащений SMART колектором та детектором MCT, що охолоджується рідким азотом).

7) Спекти поглинання, відбиття чи флуоресценції у видимій та ультрафіолетовій ділянках спектру (UV-vis) записано з використанням спектрометрів: Shimadzu UV-2600 (зразок порівняння  $\text{BaSO}_4$ ); Shimadzu UV-3101PC; Shimadzu UV-1700; Shimadzu UV-1800; Shimadzu RF-5301PC.

8) При дослідженні люмінесценції було задіяно спектрометр Hitachi F-4500 (запис емісійних спектрів), динаміку люмінесценції вивчали за допомогою лазерної системи (лазер накачування Nd:YAG при 1064 нм, генератор гармонік третього порядку при 355 нм, з підлаштуванням генератора оптичних параметрів (точність континууму  $\pm 8000$ ) з тривалістю імпульсу 10 нс, частотою повторення 10 Гц і шириною лінії  $4\text{--}7\text{ см}^{-1}$ ).

9) Вимірювання життя поодиноких фотонів та наносекундної флуоресценції збудження проводили з використанням пікосекундного діодного лазера з  $\lambda = 405\text{ нм}$  (Edinburgh Instruments EPL375,  $\nu$  імпульсів 2 МГц), а флуоресцентне випромінювання збирали фотопомножувачем (Hamamatsu H5783p), підключеним до плати TCSPC (Becker&Hickel SPC-130). Постійна часу функції відгуку (IRF) становила близько 500 пс. Для фіксації перехідного поглинання (ПП) випромінювання було зібрано установку для ПП, яка включала: Ті-сапфіровий лазер з підсилювачем (Spectra-Physics) і широкосмуговий (350-700 нм) генератор імпульсів світла від підкладки  $\text{CaF}_2$ ; дані ПП збирали у волоконно-поєднаний спектрометр та оброблювали на ПК.

10) Площа поверхні і розподіл пор у зразках визначено методом BET з використанням приладів ASAP 2010 та ASAP 2020, Beijing JW-BK132F.

11) При дослідженні каталізаторів окиснення  $\text{NO}_x$  газів, CO та сажі для аналізу газових сумішей використовували газоаналізатори KM9106, QGS-08C, газові хроматографи SP-3420 та Shimadzu GC-8A, хемосорбційний аналізатор ChemiSorb 2720 TPx, спектрометр Gasmeter FTIR DX-4000.

12) Для імітації сонячного освітлення при дослідженнях фото-процесів використовували симулятор сонячного світла XES-40S2-CE, а також дугову лампу

PLS-SXE 300C Xe (Perfect Light) з AM 1.5 G фільтром (інтенсивність світла регулювали за допомогою амперметра з термодатчиком Thor Labs S302C).

#### 2.4. Електрохімічні дослідження та їх обрахунок

Електрохімічні дослідження проводили по трьох або двохелектродній схемі з використанням електрохімічних станцій: IVIUMSTAT A11719 (Netherlands); CHI 760D та CHI 760E (Shanghai Chenhua Instrument Company Instruments, China). При вимірюваннях по трьохелектродній схемі у якості проти-електрода зазвичай використовували платинову пластинку, а електродом порівняння, в залежності від типу електроліту, використовували електроди: Hg/HgO, Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ag/AgCl. Перерахунок значень потенціалів в системі відносно стандартного водневого електроду ( $E_{RHE}$ ) проводили згідно до рівняння Нернста:

$$E_{RHE} = E_{RE} + 0,059 \cdot pH + k \quad (2.1)$$

де  $E_{RE}$  – значення потенціалу для використаного електроду порівняння,  $pH$  – значення рН розчину,  $k$  – поправочний коефіцієнт по відношенню до стандартного водневого електроду при 25°C (довідкові данні).

Вимірювання спектроскопії електрохімічного імпедансу (EIC) проводилося в діапазоні частот від  $10^{-2}$  до  $10^5$  Гц з амплітудою 5 мВ при потенціалі розімкнутого ланцюга. Обробку та аналіз результатів EIC здійснювали з використанням програмного забезпечення IVIUMSTAT та ZSimpWin на основі підбору еквівалентного електричного ланцюга.

Питому ємність електрохімічно-активного матеріалу за результатами вольт-амперного циклювання (CV) обраховували за виразом:

$$C_s = \int \frac{i(u)du}{m_s \Delta V}, \quad (2.2)$$

де  $C_s$  – питома ємність,  $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ;  $m$  – маса активного матеріалу, г;  $m_s$  – швидкість розгортки вольт-амперного сканування,  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\Delta V$  – величина вікна потенціалу вольт-амперного сканування, В;  $i$  – вольт-амперний струм, А.

З кривих циклічної зарядки-розрядки (GCD) питому ємність розраховували за формулою:

$$C_S = I \cdot \Delta t / m \cdot \Delta V \quad (2.3)$$

де  $C_S$  – питома ємність,  $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ;  $m$  – маса активного матеріалу, г;  $\Delta V$  – величина вікна потенціалу зарядка-розрядки, В;  $I$  – струм при процесі зарядка-розрядки, А;  $\Delta t$  – час розрядки, с.

При вимірюваннях характеристик суперконденсаторів (СК) за трьохелектродною схемою площинну потужність та площинну ємність розраховували з кривих зарядка-розрядки у відповідності до рівнянь:

$$Q_A = I \cdot \Delta t / A \quad (2.4)$$

$$C_A = Q_A / \Delta V \quad (2.5)$$

де  $Q_A$  – площинна потужність,  $\text{мА} \cdot \text{с} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $\Delta t$  – час розрядки, с;  $A$  – площа електрода,  $\text{см}^{-1}$ ;  $C_A$  – площинну ємність,  $\text{Ф} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $\Delta V$  – величина вікна потенціалу зарядка-розрядки, В.

У загальному випадку для асиметричного СК площинна ємність позитивного електрода обраховується згідно наступних формул:

$$C = i \cdot \Delta t / \Delta U \quad (2.6)$$

$$C_A = 2 \cdot C / A \quad (2.7)$$

де  $C$  – загальна ємність асиметричного СК, Ф;  $i$  – прикладений струм, А;  $\Delta t$  – час розрядки, с;  $\Delta U$  – падіння потенціалу під час розрядки, В;  $A$  – площа електрода,  $\text{см}^{-1}$ .

Щільність енергії та щільність потужності для зібраних СК у відповідності до відомих рівнянь:

$$E = C \cdot \Delta U / 7,2 \cdot V \quad (2.8)$$

$$P = 3600 \cdot E / t \quad (2.9)$$

де  $E$  – щільність енергії,  $\text{мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  $C$  – загальна ємність асиметричного СК, Ф;  $\Delta U$  – падіння потенціалу під час розрядки, В;  $P$  – щільність потужності,  $\text{мВт} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  $t$  – час розрядки, с.

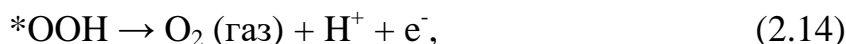
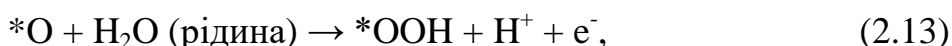
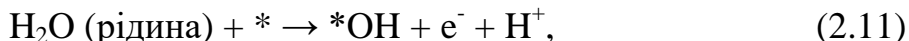
## 2.5. Розрахункові методи та комп'ютерне моделювання

При дослідженні процесів фотокаталітичного розкладу води для реакції виділення кисню (OER процес) проводилися теоретичні розрахунки електронної

структури матеріалів каталізаторів та енергії Гіббса реакцій OER. Розклад води описує сумарне рівняння:



однак, процес виділення кисню на поверхні каталізатора поділяють на чотири послідовні стадії:



де \* позначено поверхню каталізатора.

Прийнято вважати, що при нейтральному pH зміна загальної енергії Гіббса при виділенні кисню буде складатися з суми змін енергетичних перетворень на поверхні для кожної з ланок процеси (рівняння 2.11-2.14), що описує наступне рівняння [181,346]:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta \text{ZPE} - T \cdot \Delta S + \Delta G_{\text{U}} + \Delta G_{\text{pH}}, \quad (2.15)$$

де  $\Delta E$ ,  $\Delta \text{ZPE}$  і  $\Delta S$  представляють різні енергії проміжних ланок реакції, зміну нульової енергії та ентропії, відповідно. Значення  $\Delta E$  може бути отримане розрахунковим методом з теорії функціональної густини (DFT розрахунок), тоді як  $\Delta \text{ZPE}$  і  $\Delta S$  для цього процесу вже обраховані [347]. Значення  $\Delta G$  для кожної послідувочої ланки отримували відповідно до підходу описаного в [348]. Вільні енергії Гіббса в рівнянні 2.15 залежить від енергії адсорбції інтермедіатів \*O, \*OH та \*OOH. Вони розраховані для газоподібних  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2$  при  $U = 0,0$  (стандартні умови 1,23 В для RHE) і фіксованому "стандартному" покритті поверхні (прийнято, половина поверхні вкрита адсорбованим шаром).  $U$  – потенціал, виміряний з водневим електродом порівняння при стандартних умовах ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ бар}$ ,  $\text{pH} = 0$ ). Теоретичне перенапруження розкладу води визначається за виразом:

$$\text{Перенапруження} = \max [\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4] / e - 1,23 \text{ В} \quad (2.16)$$

Для фотокаталізаторів розрахунки проведено за першими принципами на основі спіно-поляризаційної теорії функціоналу густини (DFT). Для вирішення рівнянь Кона-Шама рівняння з періодичними граничними умовами і базисом

плоскої хвилі використано пакет програм VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [349-352]. Електронно-іонні взаємодії були описані потенціалами проекційно-розширених хвиль (PAW) [349], а обмінні та кореляційні енергії розраховані з використанням форми Пердю-Бурка-Ернцерхофа спін-поляризованого узагальненого градієнтного наближення (GGA-PBE) [353]. Більше деталей щодо наближень та методів описано у [354].

Комп'ютерне моделювання для каталізаторів  $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$  базувалося на розрахунках DFT, які проводили з використанням програмного пакету Material Studio (тип DMol3) [355]. Кристалографічні площини з найбільшою каталітичною активністю оксидів по відношенню до процесів окиснення  $\text{NH}_3$  та CO для подальшого моделювання обрано за результатами [356,357]. Вибір моделей і методів більш докладно розглядаються у нашій роботі [358].

## РОЗДІЛ 3

### ОДЕРЖАННЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНВМІСНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ ТА СЕНСОРІВ

Даний розділ роботи присвячено карбонвмісним матеріалам, що використовуються для створення суперконденсаторів (СК) та сенсорів. При цьому розглядаються як методи і підходи до покращення характеристик СК на основі відомих карбонвмісних промислових матеріалів (активоване вугілля), так і створення нових наноматеріалів для енергозберігаючих технологій та сенсорів. Результати цих досліджень викладено у наших роботах [129,359-364].

#### 3.1. Оптимізація параметрів вуглецевих електродів для суперконденсаторів

Ключовими параметрами для оцінки продуктивності промислових СК є питома щільність енергії та питома потужність [88]. Специфічна щільність енергії комерційних СК досягає  $6 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$  [365]. Вона пов'язана з параметрами провідності, пористістю та розподілом пор на поверхні (збільшення питомої площі поверхні сприяє досягненню високої питомої густини енергії), типом в'язучого компоненту, товщиною електроду [89] та ін. Для СК провідних світових виробників величина специфічної питомої потужності ( $P$ ) знаходиться у межах  $10\text{-}20 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$  та може бути збільшена за рахунок зменшення внутрішнього опору ( $R_{in}$ ). Отже, характеристики СК залежать як від складу і структури матеріалу (зазвичай використовується активоване вугілля різного типу), так і від конструкційних особливостей електроду.

У даному підрозділі розглядаються можливості поліпшення електрохімічних властивостей СК за рахунок використання електродів виготовлених на основі промислового матеріалу – активованого вугілля.

У промислових СК активоване вугілля зазвичай наносять на алюмінієву підкладку, тому значення  $R_{in}$  складається з опорів між алюмінієвою підкладкою та пористим карбоном, електродного матеріалу, між електродом і електролітом та опору електроліту. Важливим і одним з основних факторів тут є товщина

компонента електрода, що акумулює енергію. Значна кількість активного матеріалу дозволяє досягти високої щільності енергії, однак це збільшує опір і зменшує питому ємність. Таким чином, необхідно віднайти певний оптимум між цими параметрами. Відповідно, було детально досліджено залежність  $R_{in}$  при збільшенні товщини електродів у типовому нанопористому вуглецевому СК.

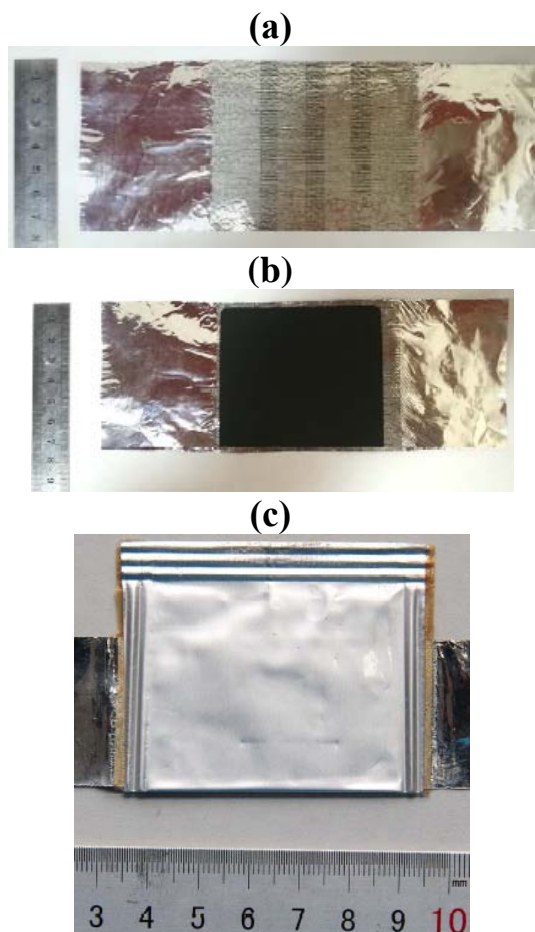


Рис. 3.1. (а) Фотографія алюмінієвої фольги, модифікованої електроіскровим методом; (b) електрод, покритий суспензією активного матеріалу; (c) виготовлений модельний пристрій СК.

Для приготування електродної маси використовували чотири компоненти: промислове активоване вугілля (виробник “SHINEZI SETDTIANFU TECHNICAL”, Китай), вуглець Super P (для покращення електропровідних характеристик), PVDF в якості в'язучого матеріалу та NMP, як рідке середовище для диспергування електродної маси. Зазначені компоненти змішували у пропорції NMP:(активоване вугілля):SuperP:PVDF = 75:22,5:1,25:1,25 та гомогенізували ультразвуком до отримання гомогенної суспензії. В якості струмоприймача використовували алюмінієву фольгу, яка попередньо піддавали спеціальній обробці: поверхню алюмінію модифіковано мікрочастинками графіту шляхом спеціальної електроіскрової обробки (рис. 3.1a) і додатково покрито препаратом “Doctor Blade”. Ці операції забезпечували мінімальний перехідний опір між алюмінієм

та активним матеріалом. Виготовлену суспензію тонкими шарами наносили на підготовлений алюміній (рис. 3.1b), варіюючи товщину нанесеного шару від 10 до 140 мкм. Після чого висушували при 72 год. у вакуумі (тиск 1 кПа) при 150°C для видалення NMP. Для проведення електрохімічних випробовувань збирали модельні

пристрої СК (рис. 3.1с), використовуючи як електроліт 1,3 М розчин  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі.

Вимірювання вихідного активованого вугілля щодо сорбції-десорбції азоту виявили, що його загальна площа поверхні складає близько  $1900 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , причому обрахунки результатів BET показують наявність мікро-, мезо- та макропор. Побудована діаграма розподілу пор за розмірами наведена на рис. 3.2, з якої видно, що більшість мікро- та мезопор мають діаметр до 3 нм та вносять основний вклад у визначену площу поверхні. За результатами РФА вихідне активоване вугілля є аморфним, а дослідження СЕМ показали, що окремі частинки мають розмір менше 10 мкм (більш детальний опис наведено у роботі [359]).

Електрохімічні характеристики зібраних СК досліджували при кімнатній температурі з використанням 1,3 М розчин  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі у якості електроліту. Для СК з різною товщиною активного шару (від 10 до 140 мкм) криві CV записано у проміжку потенціалів 0–2,5 В при швидкості сканування  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (рис. 3.3а), а криві GCD при щільності струму 100 мА (рис. 3.3д).

Запис спектрів імпедансу здійснювали у діапазоні частот від 10 кГц до 0,01 Гц (рис. 3.3б). Як видно з рис. 3.3а, отримані CV профілі мають практично правильну близьку до прямокутника форму з високими ємнісними характеристиками і швидким іонним відгуком. Відсутність піків на кривих CV вказує на відсутність небажаних окисно-відновних процесів у вибраному діапазоні потенціалів. Отже, можна стверджувати, що на поверхні електрода при циклюванні відбувається лише сорбція-десорбція іонів  $\text{Et}_4\text{N}^+$  та  $\text{BF}_4^-$ . Внутрішній опору  $R_{\text{in}}$  для зібраних СК відповідає положенню експериментальних точок на осі Z кривих імпедансу при частоті 10 кГц (рис. 3.3б, вставка). Значення  $R_{\text{in}}$  залежно від товщини електроду графічно зображено як червоні точки на рис. 3.3с. Експерименти показали нелінійну залежність внутрішнього опору зі зростанням товщини електроду та виявили

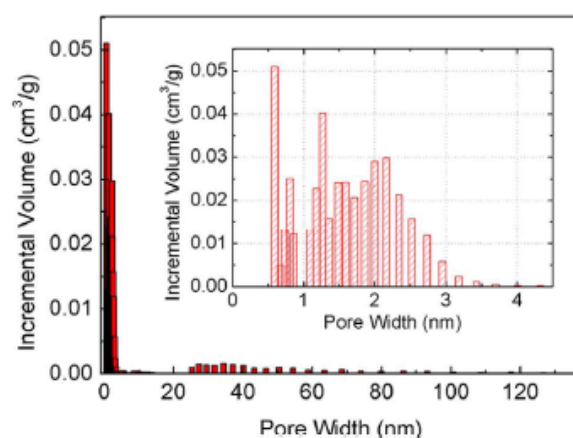


Рис. 3.2. Діаграма розподілу розміру пор для активованого вугілля.



наявність мінімуму при збільшенні товщини від 10 до 140 мкм (рис. 3.3с). Для пояснення цього факту було розроблено теоретичну модель, яка базується на розгляді пористої електрод-електролітної електрохімічної системи.

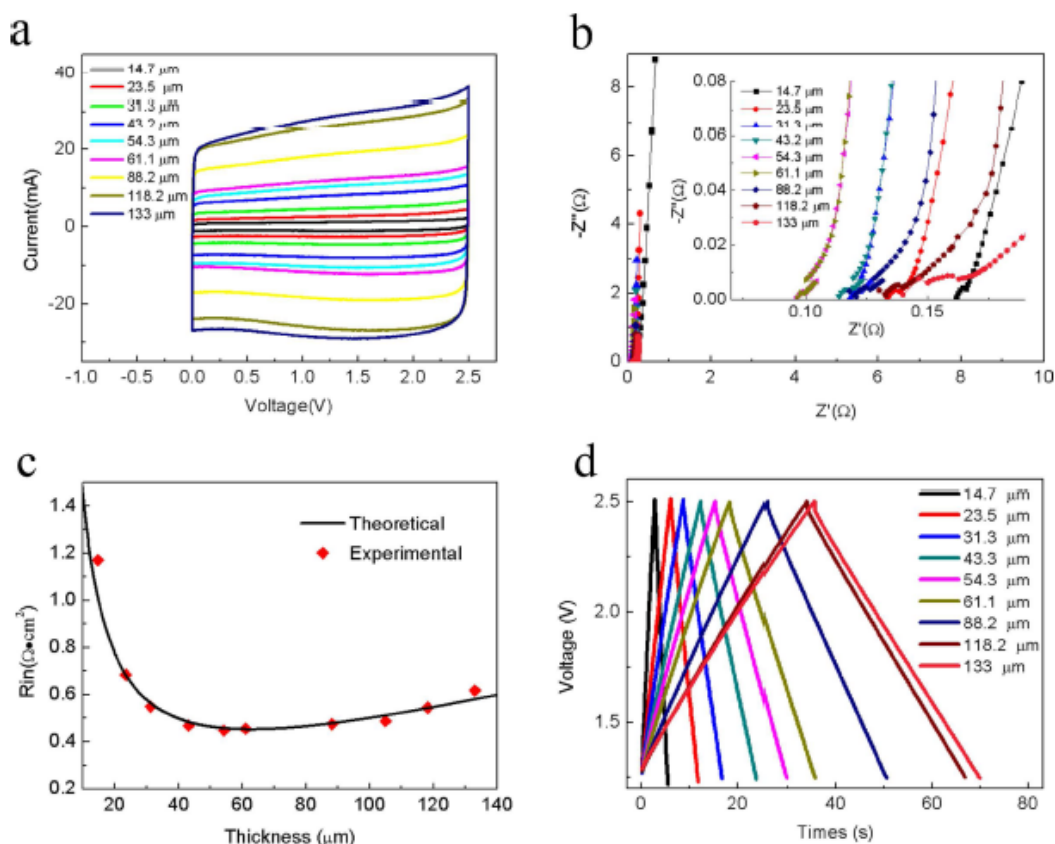


Рис. 3.3. Електрохімічні характеристики модельних СК з різною товщиною активного електродного шару: (a) CV криві при скануванні  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; (b) спектри імпедансу (вставка: високочастотна ділянка спектрів); (c) графічне зображення значення  $R_{in}$  від товщини електроду за експериментальними результатами (червоні точки) та побудованою теоретичною моделлю (синя лінія); (d) криві GCD при щільності струму 100 мА.

Відсутність лінійної частини на залежності «внутрішній опір – товщина електроду» свідчить, що на значення  $R_{in}$  впливає одразу декілька факторів. Тому при побудові моделі механізму протікання електрохімічних процесів в СК ми розглядали: електрод-накопичувач енергії, що складається з пористого активованого вугілля з розгалуженою системою мікро-, мезо - і макропор, які можуть слугувати транспортними каналами для іонів електроліту. Іони електроліту проникають через ці канали вглиб електроду та адсорбуються на поверхні пор. У процесі розрядки СК іони десорбуються, однак вони можуть перебувати досить далеко від поверхні

розділу електрод-електроліт. Зворотний дифузний шлях десорбованих іонів може бути умовно розділений наступним чином (схематично проілюстровано на рис. 3.4): (а) іони дифундують через мікро- та мезопори до каналів із більшим перерізом (транспортні канали), а паралельно їх руху на поверхні вуглецевого матеріалу пересувається протизаряд (рис. 3.4а); (б) іони рухаються до поверхні електрода по транспортним каналам, продовжуючи утримувати протизаряд у матеріалі (рис. 3.4б); (в) іони переходять із транспортних каналів у електроліт, а накопичений заряд на карбоні передається металічному колектору і переходить до зовнішнього електричного кола (рис. 3.4с).

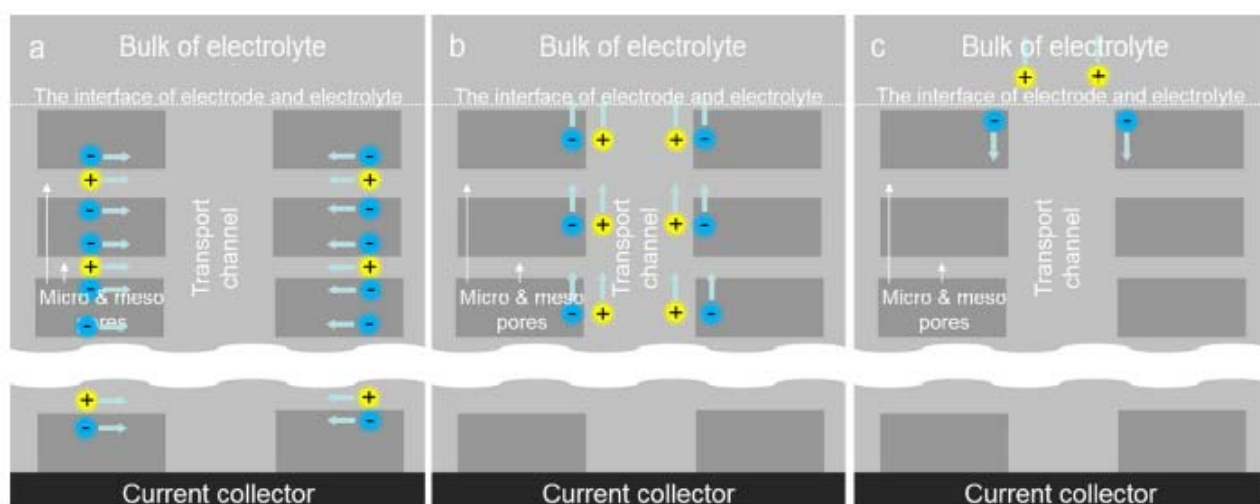


Рис. 3.4. Схематичне зображення дифузного шляху десорбованих іонів з електрода в електроліт при розрядці СК.

Для побудови математичної моделі опису зазначеного механізму було допущено, що мікро- та мезопори карбонового матеріалу та транспортні канали рівномірно розподілено в об'ємі електрода. Загальну товщину енергозберігаючої частини електрода було позначено як  $h$ . Параметри моделі можуть бути визначені з експериментальних даних у розрахунку на  $1 \text{ см}^2$  поверхні електрода. Питомий опір транспортних каналів і інших складових можна визначити за експериментальними кривими  $R_{in}(h)$  (Рис. 3.3с), а залежність внутрішнього опору від товщини електрода ( $h$ ) описується рівнянням прямої:

$$R_{in}(h) = r_0 + (\rho_i + \rho_e) \cdot h, \quad (3.1)$$

де  $r_0[\Omega \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мкм}^{-1}]$  – сумарний опір сепаратора в електроліті та між електродним матеріалом і металічним струмоприймачем;  $\rho_i[\Omega \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мкм}^{-1}]$  – опір транспортних каналів,  $\rho_e[\Omega \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мкм}^{-1}]$  – опір електродного матеріалу. Відповідно, для обчислення  $\rho_i$  маємо вираз:

$$\rho_i = [R_{in}(h_1) - R_{in}(h_2)] / (h_1 - h_2) - \rho_e, \quad (3.2)$$

$R_{in}(h) [\Omega \cdot \text{см}^2]$  – внутрішній опір СК при товщині електродного шару  $h$ . При товщині електроду  $h_t = 1 \text{ мкм}$  і  $S = 1 \text{ см}^2$  йонний опір нанопористого вуглецевого матеріалу  $\rho_n[\Omega \cdot \text{мкм} \cdot \text{см}^2]$  дорівнює:

$$\rho_n = (R_{one} \cdot S \cdot h_t) / N, \quad (3.3)$$

де  $N$  – кількість пор у  $S \cdot h_t$  об'ємі, а  $R_{one} [\Omega]$  – опір однієї пори. Під час зарядки СК із органічним електролітом фактично весь заряд накопичується лише в мезапорах (діаметром 2-3 нм), так як розмір транспортних каналів може перевищувати їх на декілька порядків (у відповідності з результатами ВЕТ, рис. 3.2). Тому саме ці пори є важливі при розрядці СК. Слід зазначити, що при переміщенні зарядів із транспортного каналу в пору, розмір якої можна порівняти з розміром іона, проходить втрата сольватованої оболонки [366,367], що призводить до зниження коефіцієнта дифузії на кілька порядків [368]. Відповідно, питомий опір пір малого діаметра може на декілька порядків перевищувати питомий опір транспортного каналу, а сумарний опір всіх мікропор може бути обернено пропорційно числу мікропор, що приймають участь у процесі розрядки СК.

Базуючись на зазначеному, для подальшого визначення  $\rho_n$ , було зроблено ще одне модельне припущення. Передбачається, що іонна складова  $R_{in}(h)$  в певному діапазоні значень  $h$  може бути визначена з характеристик вуглецевого матеріалу. Таким чином, іонна складова  $R_{in}(h)$  з двома різними значеннями  $h_1$  та  $h_2$  ( $h_1 < h_2$ ) може бути розрахована в межах певного діапазону  $h$  за виразами:

$$R_{in}(h) = r_{ion}(h) + r_o \quad (3.4)$$

$$r_{ion}(h_1) = \rho_n / h_1 \quad (3.5)$$

$$r_{ion}(h_2) = \rho_n / h_2 \quad (3.6)$$

Обґрунтованість такого припущення в повній мірі підтверджено результатами експериментальних даних (Рис. 3.3с). Наприклад, коли  $h_1 = 14,7$  мкм і  $h_2 = 23,5$  мкм, були отримані відповідні значення  $r_{ion}(h) = 0,81 \text{ } \Omega \cdot \text{см}^{-2}$  і  $r_{ion}(h) = 0,52 \text{ } \Omega \cdot \text{см}^{-2}$ . Таким чином, для розрахунку  $\rho_n$  слід вважати коректним рівняння:

$$\rho_n = r_{ion}(h_n) \cdot h_n. \quad (3.7)$$

Отже, запропонована модель дає можливість оптимізувати залежність величини внутрішнього опору від товщини компонентів енергозбереження  $h^*$ :

$$h^* = \sqrt{\frac{\rho_n}{\rho_e + \rho_i}}, \quad (3.8)$$

де  $h^*$  визначає товщину електроду для зберігання енергії, яка відповідає мінімальному внутрішньому опору СК. Таким чином, рівняння, що описує внутрішній опір СК в залежності від товщини електроду в рамках запропонованої моделі має вигляд:

$$R_{in}(h) = r_0 + (\rho_n/h) \cdot \theta(h^* - h) + (\rho_i + \rho_e) \cdot h \cdot \theta(h - h^*), \quad (3.9)$$

де  $\theta(x)$  – функція Гевісайда зі значенням 0 якщо  $x < 0$ , 0,5 та 1,0 якщо  $x = 0$ ;  $\rho_i + \rho_e$ ,  $r_0$  та  $\rho_n$  – параметри, які можуть бути отримані з експериментальних даних відповідно до виразів (3.1), (3.2) та (3.7). Як приклад, у нашому випадку для товщини електроду 133 мкм, 118,2 мкм, 88,2 мкм та 61,2 мкм значення  $r_0 = 0,68 \text{ } \Omega \cdot \text{см}^2$  та  $\rho_i + \rho_e = 0,00343 \text{ } \Omega \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мкм}^{-1}$  були знайдені за рис. 3.3с. Середнє значення  $\rho_n$ , розраховане з експериментальних даних склало  $12,13 \text{ } \Omega \cdot \text{мкм} \cdot \text{см}^2$ .

Параметр  $\rho_n$  можна визначити, використовуючи точки, що лежать уздовж експериментальної кривої  $R_{in}(h)$ , для якої  $r_{ion}h$  залишається незмінним. Параметри моделі, результати теоретичних розрахунків і експериментальні дані, отримані для СК наведено у таблиці 3.1. Для СК значення  $r_{ion}h$  знаходяться в гарній відповідності з експериментом (в межах похибки), що свідчить про обґрунтованість запропонованої теоретичної моделі. У нашому випадку оптимізована товщина електроду становить  $h^* = 53,1$  мкм, що відповідає найменшому значенню  $R_{in}$ .

Таким чином, запропонована теоретична модель пояснює нелінійний характер залежності між товщиною електроду та внутрішнім опором і може бути використана для прогнозування параметрів СК із високою питомою потужністю.

Таблиця 3.1.

Результати експериментальних даних, теоретичних розрахунків та параметрів моделі для виготовлених модельних суперконденсаторів.

h мкм	$R_l$ $\Omega \cdot \text{см}^2$	$R_{in}$ $\Omega \cdot \text{см}^2$	$r_{ion}$ $\Omega \cdot \text{см}^2$	$r_{ion}h$ $\Omega \cdot \text{мкм} \cdot \text{см}^2$	$R_{in}(\text{теор})$ $\Omega \cdot \text{см}^2$	$R_{ion}(\text{теор})$ $\Omega \cdot \text{см}^2$	C		
							$\Phi \cdot \text{см}^{-3}$	$\Phi \cdot \text{см}^{-2}$	$\Phi \cdot \Gamma^{-1}$
14,7	0,271	1,49	0,81	11,95	1,53	0,85	31,9	0,05	72,0
23,5	0,325	1,20	0,52	12,30	1,21	0,53	42,6	0,10	101,7
31,3	0,312	1,06	0,39	12,14	1,08	0,40	46,1	0,14	11,2
43,2	0,357	0,99	0,31	13,56	0,97	0,29	48,3	0,21	115,3
54,3	0,385	0,92	0,22	12,13	0,92	0,23	48,0	0,26	117,4
61,1	0,415	0,94	—	—	0,94	—	50,0	0,31	120,9
88,2	0,438	1,06	—	—	1,06	—	50,8	0,45	122,5
118,2	0,505	1,17	—	—	1,18	—	50,6	0,60	122,1
133	0,559	1,26	—	—	1,25	—	47,0	0,63	113,6

### 3.2. Використання природної сировини для одержання наноструктурованого карбону

Біомаси, включаючи лігнін біополімери, целюлозу, модифіковану целюлозу і т.і. широко використовуються як вихідні матеріали для виготовлення різних карбонвмісних матеріалів, у тому числі для енергозберігаючих технологій, зокрема СК [56]. Однією з основних переваг використання природної сировини є можливість збереження первинної мікроструктури волокон певного типу, що в певних випадках дозволяє отримати унікальні вуглецеві наноструктури з особливими властивостями.

У цьому підрозділі нами розглянуто можливість створення пористого активованого вугілля (далі ПАС) для СК з ниткоподібних грибів *Aspergillus aculeatus*, що більш детально висвітлено у роботі [361]. Природний матеріал піддавали піроліз у інертній атмосфері або у атмосфері аміаку в присутності іонів нікелю та гідроксиду калію.

Одержання вихідної культури грибів *Aspergillus aculeatus* та їх вирощування описано у нашій роботі [361]. Загальна схема отримання ПАС наведена на рис. 3.5.

Вирощені гриби поміщено в 0,1 М водний розчин нітрату нікелю та витримані при температурі 35°C впродовж 24 год. Отриманий гриб-[Ni<sup>2+</sup>] композит позначено як Ni@C. Композит Ni@C карбонізували термообробкою при 750°C протягом 3 год. при швидкості нагріву 2° за хвилину (зразок марковано як АС-750), потім змішували з КОН (у пропорції 1:4) та відпалювали при 800°C (нагрів 3° за хвилину) отримуючи

зразок з маркуванням PAC-750-800. Усі зазначені термообробки проводили у атмосфері азоту. Далі зразки подрібнювали перетиранням у ступці. Отриманий чорний порошок декілька разів промивали 10 % розчином HCl і дистильованою водою до pH близько 7. Отримані порошки висушували при 60°C протягом 24 год.

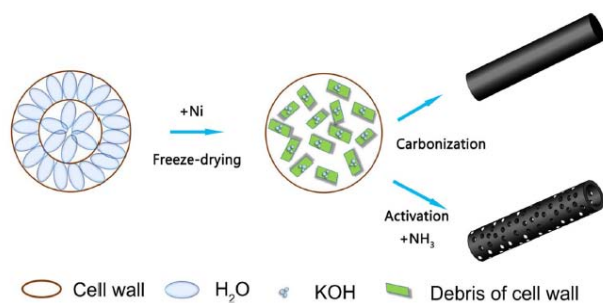


Рис. 3.5. Загальна схема утворення пористого активованого вуглецю при піролізі ниткоподібних грибів *Aspergillus aculeatus*.

Для отримання N-допованих PAC піроліз проводили в атмосфері аміаку, маркування зразку N-PAC-750-800. Температуру підвищували зі швидкістю 1° за хвилину до 500°C, витримували 1 год. та продовжували нагрівання з тією ж швидкістю до 800°C і витримували при остаточній температурі ще 1 год.

Для проведення електрохімічних досліджень з одержаних зразків PAC виготовляли електроди для симетричних суперконденсаторів (ССК). Активну електродну масу, яку використовували як негативний електрод, готували змішуванням ПАВ, ацетиленового вугілля та PTFE у масових пропорціях 85:5:10. Отриману суміш наносили на спінений нікель та висушували при 80°C протягом 12 год. у вакуумі. Навантаження активної маси на NF складало близько 2 мг·см<sup>-2</sup>. Як протиелектрод використовували золоту фольгу.

Як видно з мікрофотографій СЕМ (рис. 3.6a,d) та ПЕМ (рис. 3.6g), вихідні *Aspergillus aculeatus* гриби мають 1D трубчасту мікроструктуру та складаються з мікроволокон довжиною близько 2 мкм. Одержаний композит Ni@C являє собою подовжені трубки, які покриті великою кількістю частинок нікелю, як це ілюструють зображення СЕМ (рис. 3.6b,e) та ПЕМ (рис. 3.6h). На рис. 3.6c,f,i показано мікроструктуру PAC, яка була карбонізована при 750°C, а потім активована з КОН при 800°C (зразок PAC-750-800). Можна спостерігати, що стінки 1D наноструктури після активації стають більш тонкими та містять мезопори та маленькі мікроотвори (схематичне зображення рис. 3.5). Результируючу площу поверхні та розміри пор контролюються температурою активації. При 650°C КОН повністю перетворюється у K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а за більш високої температури K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

розкладається до  $\text{CO}_2$  та оксиду калію. Крім того, при високих температурах  $\text{CO}_2$  може додатково відновлюватись за рахунок надлишку вуглецю, а  $\text{K}_2\text{CO}_3$  та  $\text{K}_2\text{O}$  також можуть відновлюватися вуглецем до металічного калію при температурах вище за  $700^\circ\text{C}$ . Таким чином, може бути запропоноване наступна схема реакції:



Виявлена значна кількість отворів у 1D нанотрубках повинна суттєво знизити іонний опір електроліту при електрохімічних процесах. Як видно з СЕМ і ПЕМ зображень при помірному збільшенні (рис. 3.6а,с) отримані зразки являють собою переплетені трубчаті волокна. Збільшене зображення (рис. 3.6і) демонструє на поверхні існування мезопор діаметром 20-50 нм. Дрібні мезопори і структура мікропор повинні значно підвищувати питому поверхню матеріалу, що дуже важливо для його ємнісних характеристик.

За результатами РФА отримані зразки є рентгеноаморфними, а їх дифрактограми містять лише дуже широкий пік в інтервалі кутів  $2\theta$  від  $15$  до  $30^\circ$ .

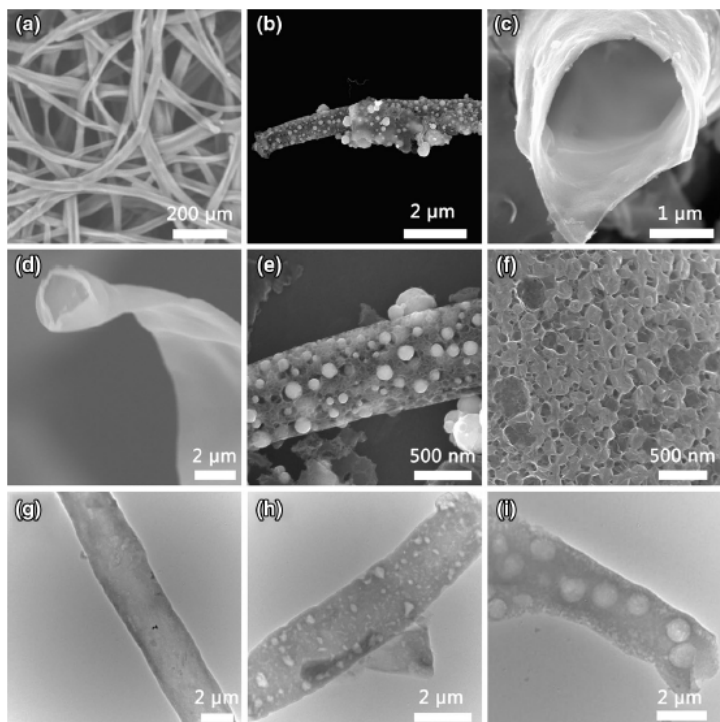


Рис. 3.6. Мікрофотографії: СЕМ (а,д) та ПЕМ (г) культури грибів *Aspergillus aculeatus*; СЕМ (б,е) та ПЕМ (h) для композиту  $\text{Ni@C-750}$ ; СЕМ (с,ф) та ПЕМ (і) для композиту  $\text{PASC-750-800}$ .

На рис. 3.7а,б наведено отримані ізотерми адсорбції-десорбції азоту та розрахований розподіл пор для не активированного (PC-750) та активованого (PAC-750-800) вугілля. Аналіз отриманих результатів показує, що зразок PAC-750-800 містить велику кількість мікро- та мезопор. Ізотерма абсорбції азоту для PC-750 не має очевидної петлі гістерезису (рис. 3.7а), що свідчить про незначну кількість мікро- та мезопор у матеріалах. Обраховані

площі питомої поверхні для РС-750 і РАС-750-800 складають 140 і 1800  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно. Таким чином, процес активації призвів до зростання поверхні більш як в 10 разів завдяки формуванню високо пористої структури. Варто відзначити, що наявність пористої структури є важливою для ефективності СК.

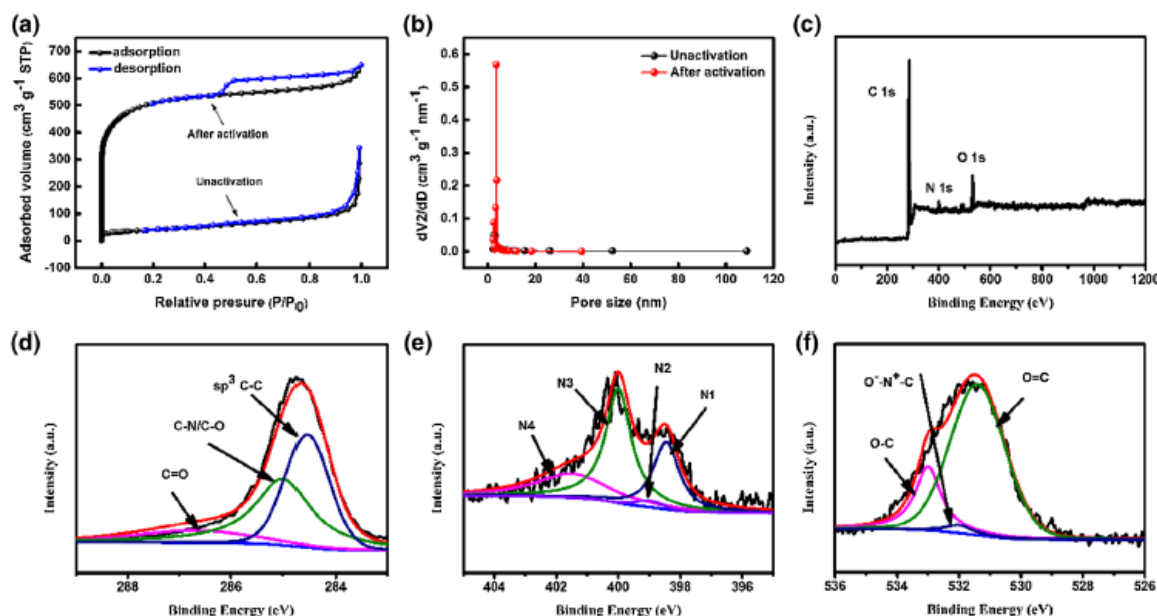


Рис. 3.7. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (а) та розподіл пор за розмірами (b) для АС-750 і РАС-750-800 зразків; (с) РФЕС для N-РАС-750-800 та відповідні спектру при високій роздільній здатності: (d) C1s, (e) N1s, (f) O1s.

Елементний склад та типи зв'язків для зразку N-РАС-750-800 були досліджені методом РФЕС (рис. 3.7с). У спектрі виявлено три піки з центрами 284,8, 513,4 і 401,1 еВ, що відповідають сигналам від електронних оболонок C 1s, O 1s і N 1s, відповідно. Для спектру РФЕС високої роздільної здатності C 1s (рис. 3.7d) можуть бути виділені наступні піки: при 284,6 еВ (зв'язки C–C), 285,2 еВ (зв'язки –C–H), 286,3 еВ (зв'язки –C–O) і 287,4 еВ (зв'язки –C=O). Спектр N 1s (рис. 3.7e) можливо розкласти на чотири компоненти з центрами піків при 400,5, 398,6, 400,1 і 402,8 еВ, що свідчить про наявність різних валентних станів нітрогену [369,370]. Спектр для атомів кисню вказує в основному на існування C=O та –ОН груп (рис. 3.7f).

Електрохімічні характеристики виготовлених електродів проводили по стандартній трьохелектродній схемі в 6 М розчині КОН. Усі профілі CV для РАС мають практично правильну псевдо прямокутну форму на всьому інтервалі швидкостей сканування (рис. 3.8а,с,е), що вказує на швидкий іонний обмін між



електролітом та електродним матеріалом. Розрахована питома ємність зменшується від 230 до 215  $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  зі збільшенням швидкості сканування від 5 до 100  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

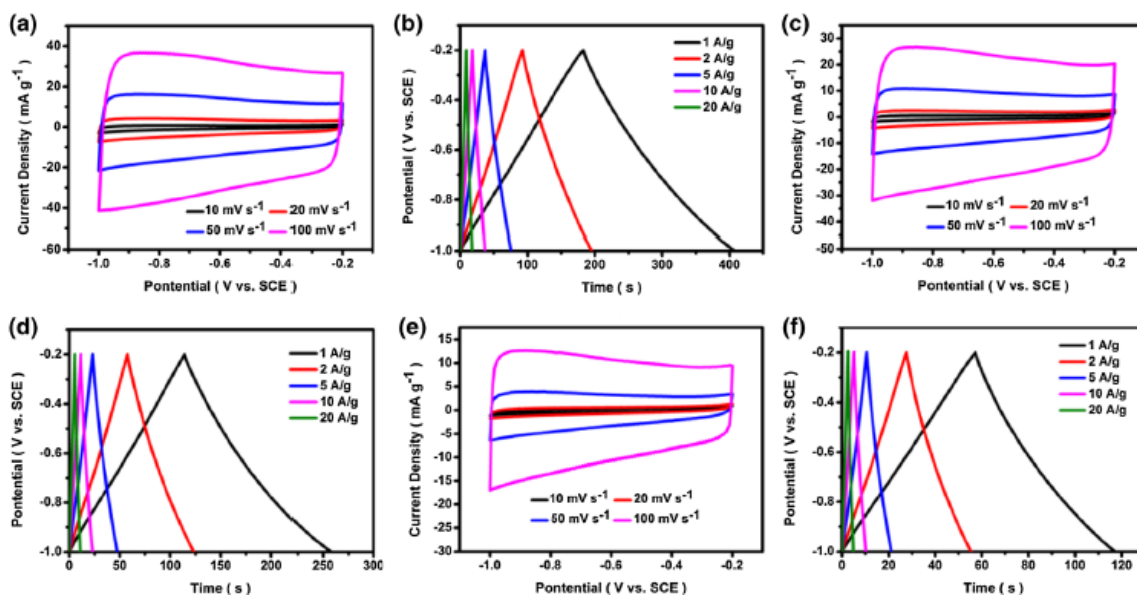


Рис. 3.8. (а,с,е) Криві CV при швидкостях сканування від 5 до 100  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  та (b,d,f) криві GCD при щільності струму від 1 до 10  $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$  для зразків загального складу PAC-X-800.

Найвищі ємнісні характеристики за результатами CV і GCD знайдено для зразку PAC-750-800 (рис. 3.8a,b), а для PAC-650-800 (рис. 3.8c,d) і PAC-850-800 (рис. 3.8e,f) вони дещо нижчі. Криві зарядки-розрядки всіх зразків є лінійними та показують практично досконалу зворотність процесу (рис. 3.8 b,d,f). Обрахована з профілів GCD питома ємність для PAC-750-800 складає 230, 226, 221, 218, 215  $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  при щільності струму 1, 2, 5, 10 і 20  $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно.

У таблиці 3.2 проведено порівняння ємнісних характеристик отриманого PAC-750-800 з іншими відомими вуглецевими матеріалами в 6 М розчині КОН. Як видно з представлених даних, одержаний зразок демонструє високі ємнісні властивості. Крім того, приблизно 93,5% початкової питомої ємності зберігається при підвищенні щільності струму від 1 до 10  $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$ . Для цього електроду питома щільність енергії становить близько 7,95  $\text{Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$  при щільності струму 1  $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$ , що суттєво вище ніж у комерційних пристроях (зазвичай менше 3  $\text{Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ ).

Дослідження електрохімічних характеристик також були проведені для зразків N-допованого вуглецю. На рис. 3.9 показані основні результати цих досліджень у трьохелектродній комірці. Як і в попередньому випадку, криві CV (рис. 3.9a) мають

псевдо прямокутну форму, зразки типу N-PAC показують найбільшу щільність струму при швидкості сканування  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , що відповідає найвищій специфічній ємності. Коли швидкість розгортки збільшується, ємність суттєво не зменшується (як приклад, на рис. 3.9b наведено данні CV для N-PAC-750-800 зразку). Для N-PAC-750-800 при щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  питома ємність становить  $298 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ , а при  $10 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  складає  $282 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  (рис. 3.9c).

Таблиця 3.2.

Ємнісні характеристики вуглецевих електродів СК в 6 М електроліті КОН.

Активний матеріал електрода	Питома ємність, $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$	За даними
N-доповане активоване вугілля	227	[371]
Active carbons derived from <i>Entermorpha prolifera</i>	152	[372]
Hierarchical porous carbon aerogel derived from sugarcane	268,4	[373]
Композит вуглецеві нанотрубки/мезопористий вуглець	178	[374]
N-доповане мезопористе вугілля	175	[375]
A sheet-like porous carbon	121	[376]
Hierarchically porous carbon foams	246,5	[377]
Porous carbon nanotube arrays on flexible carbon fibers	182	[378]
Porous-MnO <sub>2</sub>	218	[379]
PAC-750-800	230	Ця робота
N-PAC-750-800	298	Ця робота

На рисунку рис. 3.9d наведено результати вимірювань електрохімічної імпеданс-спектроскопії для зразків типу N-PAC-X-800. Обраховане значення  $R_{\text{EST}}$  для N-PAC-750-800 електроду склало близько 0,52 Ом, що показує хорошу провідність цього електроду в лужних електролітах.

На рис. 3.10a-f представлені електрохімічні характеристики СК на основі N-PAC-750-800 електродів у 6 М КОН при тестуванні в двохелектродній комірці. Криві CV і GCD є симетричними та засвідчили високі ємнісні характеристики (рис. 3.10a,b). Обраховані криві заряд-розряд при різній щільності струму було використано для побудови графіку Рагона (рис. 3.10c). Питома щільність енергії для ССК на основі N-PAC-750-800 електродів становить близько  $10,32 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$  при щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ . Також було проведено тестування ССК на стабільність в умовах циклічної зарядки-розрядки. Електроди показали чудову стабільність,

ємність залишається на рівні близько 100% після 10000 циклів при щільності струму  $10 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  (рис. 3.10d).

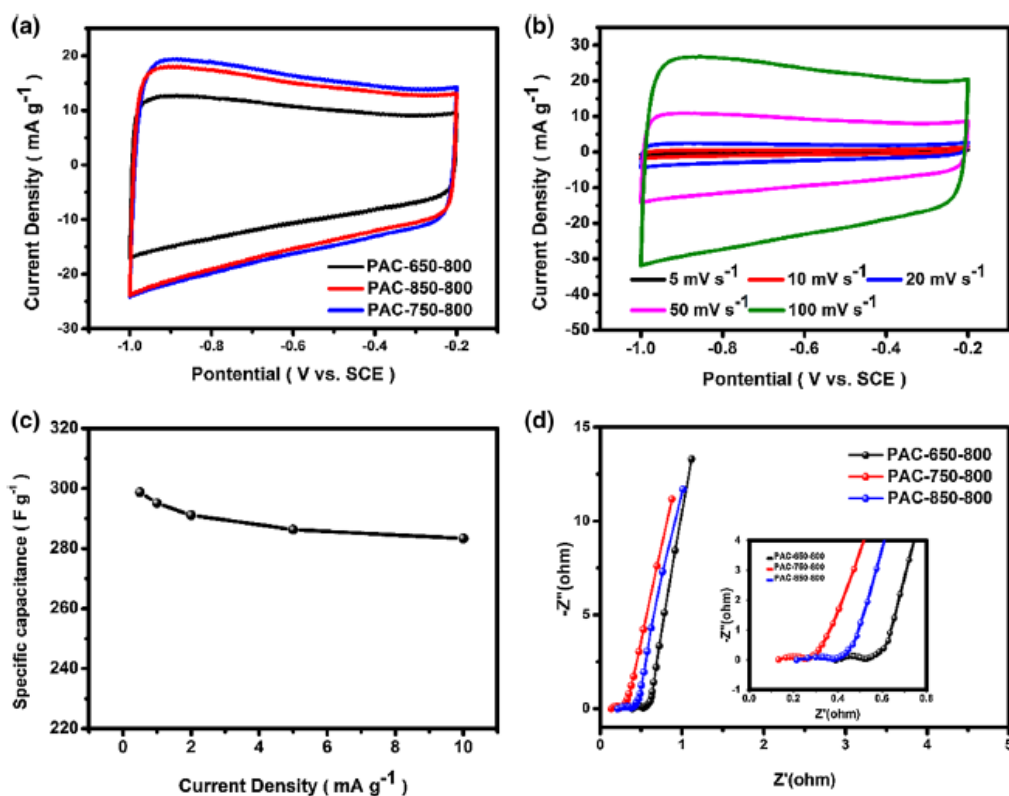


Рис. 3.9. Електрохімічні характеристики для зразків N-PAC-X-800: (a) криві CV при швидкості сканування  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; (b) криві CV при різних швидкостях сканування для N-PAC-750-800; (c) залежність питомої ємності від щільності струму для N-PAC-750-800 матеріалу; (d) результати електрохімічної імпеданс-спектроскопії для частотного діапазону від 10 МГц до 100 КГц (вставка: низькочастотна ділянка спектру).

Порівняння між собою отриманих електродів виявило, що N-PAC показує більш високу специфічну ємність ніж PAC (табл. 3.2). Відповідно, допування нітрогеном сприяє підвищенню специфічної ємності отриманого матеріалу. Більш того, симетричний СК N-PAC//N-PAC демонструє хорошу електрохімічну стабільність у циклі заряд-розряд. Таким чином, допування нітрогеном вуглецевих мікро- та мезопористих вуглецевих матеріалів є вдалим підходом для підвищення їх специфічної ємності та електрохімічної стабільності. Отриманий результат вказує на значний потенціал використання природної сировини для виробництва дешевих карбонвмісних наноматеріалів для сучасних СК.

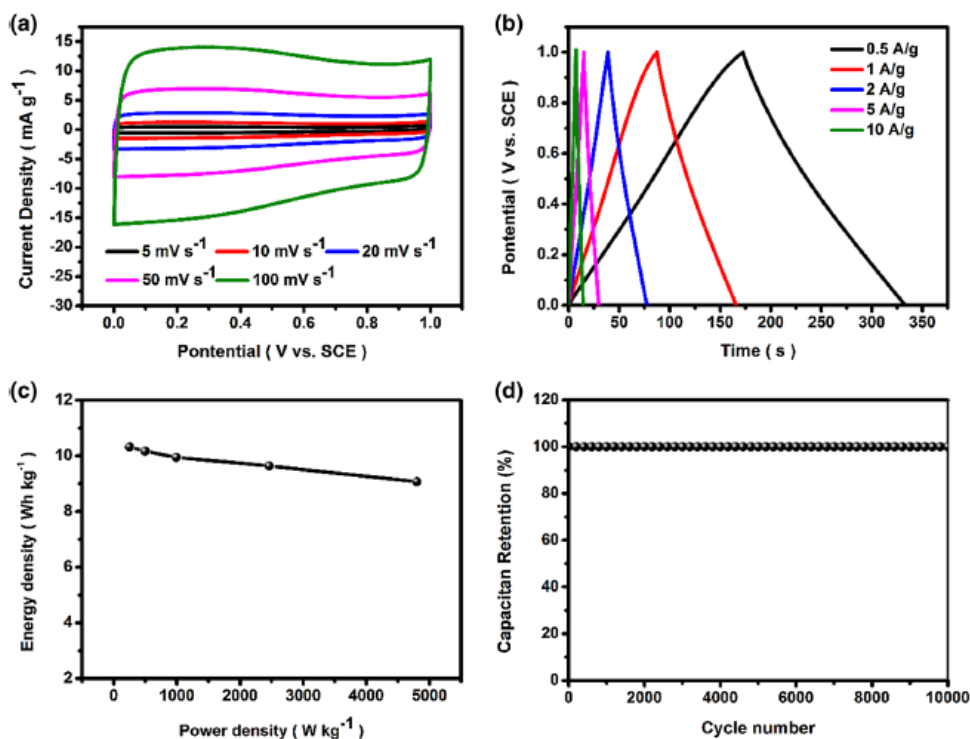


Рис. 3.10. Електрохімічні характеристики для суперконденсаторів зібраних на основі N-PAC-750-800 матеріалу (вимірювання проведено по двохелектродній схемі): (a) криві CV при різних швидкостях сканування; (b) криві GCD при різних щільності струму; (c) графік Рагону для N-PAC-750-800, побудований з обрахунків результатів кривих зарядки-розрядки; (d) результати тестування циклічної стійкості зарядка-розрядка (результат отриманий з CV кривих вікно потенціалу 1 В при розгортці  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

### 3.3. Отримання та дослідження карбонвмісних наноструктур і композитів на основі поліанілінів.

Значні перспективи з точки зору практичного застосування у суперконденсаторах мають мезопористі матеріали та композити, що отримано шляхом окиснення і полімеризації органічних сполук, зокрема на основі поліанілінів (PANI) [63,64]. Однак, одержанні раніше наноструктури на основі PANI мають досить низьку електропровідність, що значно обмежує їх ефективність як електродів СК. Огляд літературних джерел показав практичну відсутність інформації відносно вирішення цієї проблеми. Представлені у цьому підрозділі дослідження було спрямовано на вдосконалення методів отримання нановолокон PANI, у тому числі в композиціях з іншими типами карбонвмісних наноструктур, з метою збільшення

площі поверхні та підвищення електропровідності таких матеріалів для використання у СК, що також описано у роботах [360,362,363].

У першому варіанті леговані мезопористі матеріали PANI з високою площею поверхні та значною провідністю було успішно одержано шляхом полімеризації аніліну у водних розчинах в присутності персульфату амонію та сульфатної кислоти. При цьому сульфатна кислота одночасно відігравала роль як середовища синтезу, так і легуючого агента. Загальний приклад розробленої експериментальної методики описано нижче. Спочатку готували два розчини: 1,375 мл аніліну (розчин А) та певну кількість  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (розчин Б) розчиняли у 50 мл розчину 1 М сульфатної кислоти. Обидва розчини охолоджували до 0-4°C. Розчин А поміщали у кріостат з ізотермічним охолодженням до 3°C та при швидкому перемішуванні магнітною мішалкою додавали за 30 с розчин Б. Приблизно через хвилину забарвлення отриманої суміші змінювалося від темно-синього до темно-зеленого кольору. Після 3-4 год. полімеризації розчин поступово згущувався. Одержану полімерну масу відділяли від розчину шляхом вакуумної фільтрації та промивали на фільтрі дистильованою водою (до знебарвлення промивної води та  $\text{pH} \approx 7$ ) і в завершенні етиловим спиртом. Зрештою, отриманий продукт висушували у вакуумі при 60°C протягом 24 год. У різних експериментах вихідне молярне співвідношення аніліну та персульфату амонію варіювали як 1:1, 1:2 і 2:1, а отримані у такий спосіб зразки у подальшому було марковано як PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1, PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-2 та PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3, відповідно.

Для всіх отриманих зразків на дифрактограмах РФА спостерігаються два широкі дифракційні піки близько 21° та 25° (рис. 3.11a), які можуть бути відповідно проіндексовані як відбиття паралельних (100) і перпендикулярних (110) ланцюгів PANI [60,380]. Уширення дифракційних піків може бути наслідком присутності у складі PANI протон-кислого допantu (сульфатної кислоти), який легує основний ланцюг і призводить до змін у кристалічності та електропровідності.

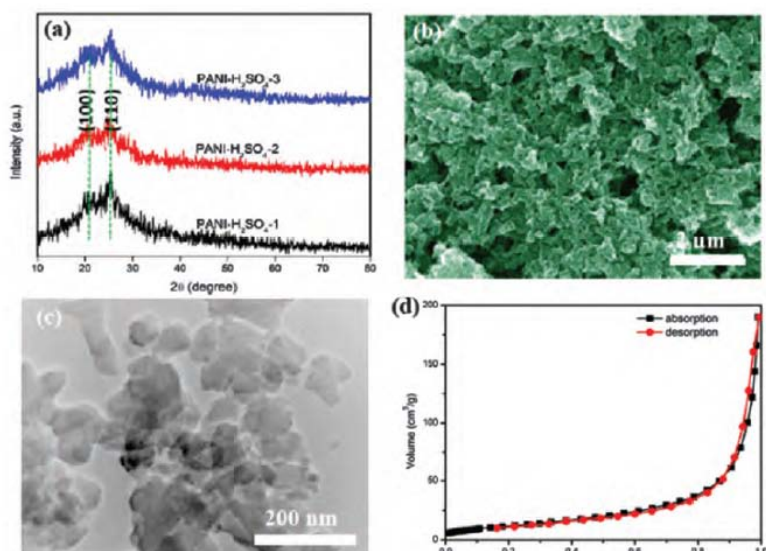


Рис. 3.11. Результати фізико-хімічних досліджень легованих зразків PANI: (a) данні РФА; (b,c) типові зображення СЕМ та ПЕМ; (d) криві сорбції-десорбції азоту для зразку PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3.

м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Слід зазначити, що наявність мезопористої структури є сприятливим фактором для дифузії протонів, транспорту електронів і контакту електрод-електроліт при електрохімічних процесах [381].

Для проведення подальших електрохімічних досліджень виготовляли електроди для СК, що включало змішування легованих наноматеріалів PANI з ацетиленовою сажею і емульсії PTFE у вагових пропорціях 8:1:1, відповідно. До суміші додавали кілька крапель деіонізованої води та перемішували до утворення однорідного стану. Отриману густу суспензію рівномірним шаром наносили на пористу сітку з нержавіючої сталі та запресовували під тиском 10 МПа. Отримані електроди сушили при 60°C протягом 24 год. Маса завантаження активного матеріалу на сітку складала від 1,5 до 2,0 мг·см<sup>-2</sup>. В подальшому з використанням двох однакових електродів виготовляли модельні симетричні СК: катод та анод розділяли сепаратором NKK TF45 і запечатували у монето-подібні корпуси з електролітом (1 М розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Залежно від використовуваного типу легованого PANI такі СК маркували як SS-1, SS-2 та SS-3 при використанні зразків PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1, PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-2 та PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3, відповідно. Електрохімічні тестування електродів проводили за стандартною трьохелектродною схемою з використанням

За результатами досліджень СЕМ та ПЕМ синтезовані леговані PANI формуються у вигляді наночастинок діаметром 50-100 нм і довжиною від 20 нм до кількох мікрометрів (рис. 3.11b,c). Їх площу поверхні було знайдено з аналізу кривих сорбції-десорбції азоту (рис. 3.11d). Отримані мезопористі наноструктури мають високу питому поверхню на рівні 38



платинового протиелектроду та електроду порівняння Hg/HgO у 1 М водному розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вимірювання стабільності циклічних характеристик зарядка-розрядка для зібраних СК здійснювалося по двохелектродній схемі.

На рис. 3.12а наведено криві CV електродів у потенціальному вікні напруг від -0,2 до 0,7 В. Форма кривих CV не є наближеною до ідеального симетричного прямокутника. На кривих чітко виражені дві пари піків, які відповідають зворотнім окисно-відновним процесам. Положення піків окисно-відновних перетворень суттєво різняться для зразків отриманих за різних умов. Очевидно, що за результатами CV найкращий показник ємності демонструє зразок  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-3}$ . Обрахована за CV ємність електрода  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-3}$  дорівнює  $525 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  та в 1,5 і 2,4 рази вища ніж у електродів на основі  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-1}$  і  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$ , відповідно.

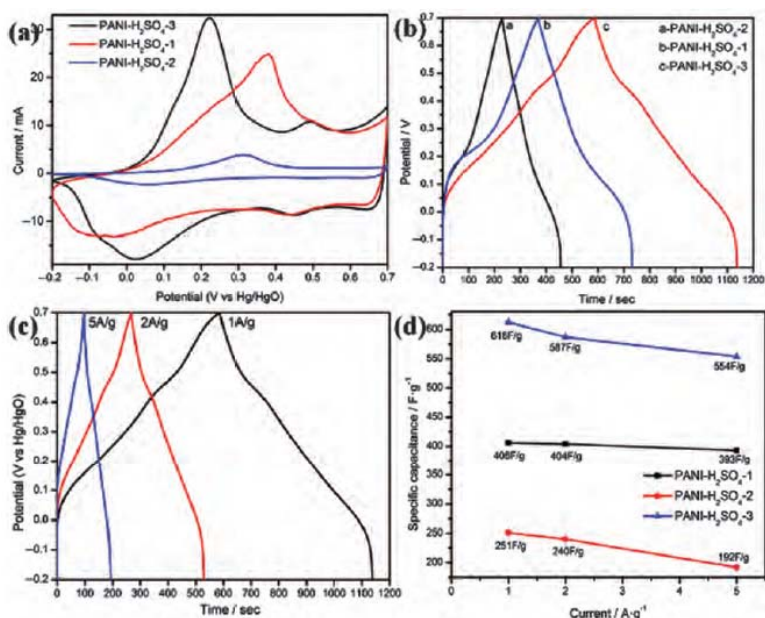


Рис. 3.12. Результати електрохімічних вимірювань електродів на основі синтезованих зразків PANI: (а) криві CV (швидкість розгортки  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ); (б) криві зарядка-розрядка при щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ ; (с) криві GCD при збільшенні щільності струму 1 до  $5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  для зразку  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-3}$ ; (д) зміна ємнісних характеристик електродів від щільності струму.

Оцінку ефективності виготовлених електродів для СК проводили за обрахунками кривих зарядка-розрядка при щільності від 1 до  $5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  (рис. 3.12b,c). Для всіх електродів отримані профілі залежності напруга-час мають симетричні характеристики і демонструють трикутні форми. Очевидно, що зразок  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-3}$  має найбільший час розряду, що відповідає найбільшій питомій ємності. При щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  обраховані за кривими GCD значення специфічної ємності склали 406, 251 і 616

$\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  для зразків  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-1}$ ,  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$  і  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-3}$ , відповідно. Електрод  $\text{PANI-H}_2\text{SO}_4\text{-3}$  також найкраще утримує ємність при більш високій

щільності струму (рис. 3.12с): 616, 587 і 554  $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$  при 1, 2 і 5  $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно. Рис. 3.12d демонструє, що при зростанні щільності струму від 1 до 5  $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$  електроди PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3 і PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1 зберігають більш ніж 90 % ємності, тоді як для зразку PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1 вона знижується до 76 %.

Тенденцію до зниження ємності при збільшенні щільності струму слід пов'язувати з обмеженою швидкістю міграції іонів в пори електродного матеріалу, що зумовлює швидке збільшення опору до переносу заряду [382].

Електропровідні властивості виготовлених електродів досліджено методом імпедансу. Отримані графіки Найквіста для частотного діапазону від 0,01 Гц до 100 кГц наведено на 3.13. У високочастотній області перетин графіку з віссю Х відповідає еквівалентному послідовному опору  $R_L$ , який включає внутрішній опір електродних матеріалів та іонний опір електролітів, а діаметр півкола відповідає опору переносу заряду  $R_p$ . Електрод на основі PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3 проявив найкращу провідність зі значенням  $R_L = 0,9$  Ом, що вказує як на високу провідність електродного матеріалу, так і на надійний контакт між матеріалом та струмоприймачем (стальна сітка). Крім того, для цього електрода  $R_p = 3,8$  Ом, що передбачає ефективні шляхи для дифузії іонів і швидкий переніс заряду. Значення  $R_L$  та  $R_p$  для електроду PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-2 складають відповідно 1,0 та 3,8 Ом і є суттєво вищі у порівнянні з PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3. На основі аналізу псевдо-ємності спектр імпедансу виготовленого електроду PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3 для трьохелектродної комірки описується еквівалентною схемою, яку наведено на рис. 3.13b.

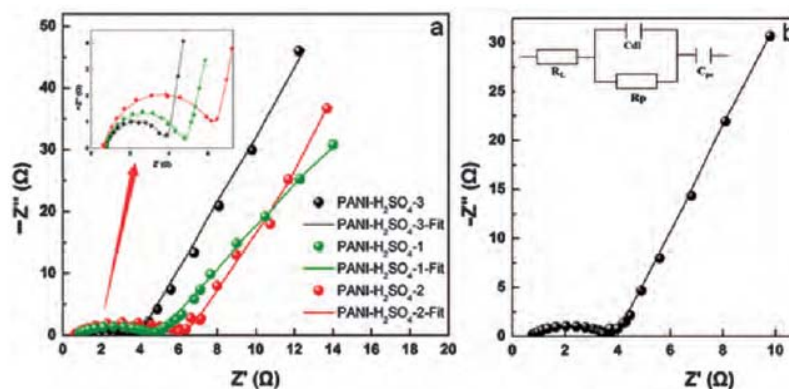


Рис. 3.13. Результати імпеданс спектроскопії для електродів на основі допованих PANI матеріалів: (а) отримані графіки Найквіста для частотного діапазону від 0,01 Гц до 100 кГц; (b) графік для PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3 та його відповідна еквівалентна схема.



Для зібраних монетоподібних СК на основі PANI електродів вимірювання циклічних вольт-амперних характеристик проводили у інтервалі напруг 0-0,7 В при швидкостях розгортки 10, 20 і 50 мВ·с<sup>-1</sup> (рис. 3.14а), а криві зарядка-розрядка записані при щільності струму 1, 2 і 5 А·г<sup>-1</sup> у тому ж вікні потенціалів (рис. 3.14б). Експериментальні результати показують, що конденсатор SS-3 (на основі PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3) має найкращі ємнісні характеристики і демонструє найвищу стабільність у порівнянні з SS-1 та SS-2 (електроди PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1 і PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-2). Так час розряду конденсатора SS-3 приблизно в 1,3 і 2,0 рази більше, ніж у випадку SS-1 і SS-2, відповідно. При щільності струму 1 А·г<sup>-1</sup> обрхована ємність СК склала 74, 53 і 98 Ф·г<sup>-1</sup> для SS-1, SS-2 і SS-3, відповідно.

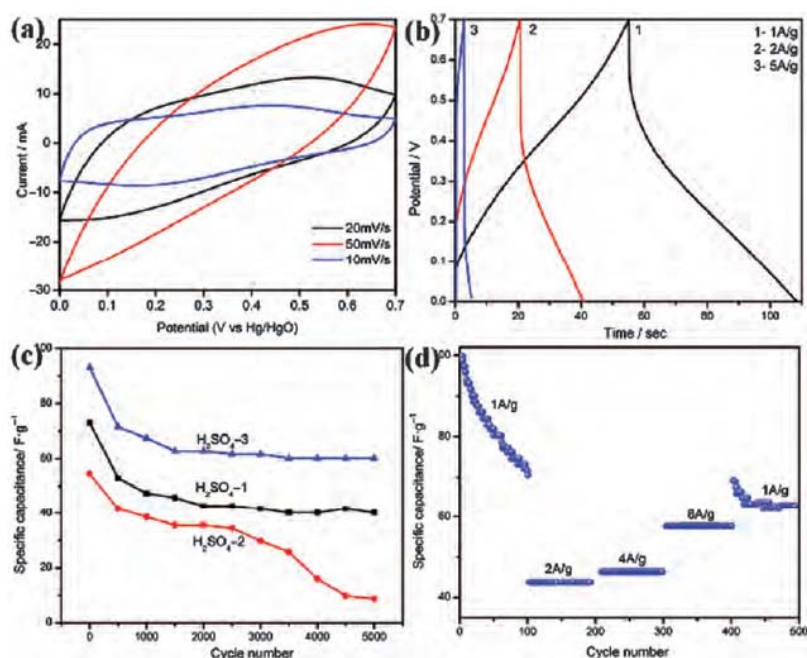


Рис. 3.14. Електрохімічні характеристики

симетричних СК на основі PANI електродів: (а) криві CV для СК SS-3; (б) криві зарядка-розрядка для СК SS-3 при щільності струму 1, 2 і 5 А·г<sup>-1</sup>; (с) циклічна стабільності зібраних СК; (д) характеристики циклічної стабільності ємності СК SS-3 зі збільшенням щільності струму від 1 до 8 А·г<sup>-1</sup>.

електродами за рахунок часткового розчинення наноматеріалу PANI в електроліті (1 М розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [383]. Після 5000 циклів утримування ємності SS-1, SS-2 і SS-3 суперконденсаторами склало на рівні 55%, 17% і 68%, відповідно (рис. 3.14с).

Тестування циклічної стійкості зарядка-розрядка зібраних СК було проведено у діапазоні потенціалів 0-0,7 В при щільності струму 1-5 А·г<sup>-1</sup> впродовж 5000 циклів (рис. 3.14с). Як видно з представлених даних, суттєве зниження ємності для всіх випадків спостерігалось після перших 500 циклів. Така тенденція може пояснюватись частковою втратою активної маси

При цьому найменші втрати спостерігалися для СК SS-3. Більш високу електрохімічну стабільність SS-3 слід пояснювати суттєвим мезопористим характером електроду, що забезпечує вищу ефективність зарядних перетворень. Це підтверджується тим, що SS-3 також зберігає високу продуктивність при збільшенні щільності струму від 1 до 8  $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$  (рис. 3.14d). Для SS-3 питома ємність зменшується з 98 до 70  $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  за перші 100 циклів при щільності струму 1  $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$  (приблизно на 73%). У наступні 300 циклів (при щільності струму 2, 4 і 8  $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ ) ємність може підтримуватись за рахунок проникнення електроліту у матеріал (рис. 3.14d). Якщо щільність струму повернути до 1  $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ , то близько 89% початкової ємності (70  $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ) реалізується для SS-3 СК (рис. 3.14d), що свідчить про припинення руйнування активної маси електроду. Таким чином, конденсатор типу SS-3 здебільшого зберігає основні ємнісні характеристики навіть після значних струмових навантажень та, відповідно, має перспективи до практичного використання.

Отже, ключовий момент у створенні ефективних СК на основі PANI полягає у особливостях отримання електродного матеріалу, а саме вдалого підбору співвідношень аніліну та реагенту-окисника, що більш детально обговорено у нашій роботі [360].

Іншою запропонованою стратегією у дослідженнях мезопористих PANI було створення на їх основі композитів із відновленими графен-оксидами (rGO) чи вуглецевими нанотрубками з метою поєднання високої провідності нановуглецевого матеріалу зі значної специфічної ємності PANI.

Для створення гібридних композитів rGO та PANI (в подальшому позначаються як 3D rGO/PANI) на першому етапі отримували 3D-rGO аерогель з використанням гідротермального процесу, базуючись на дослідженнях, описаних у роботі [384]. 60 мл водної суспензії GO з концентрацією 2  $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$  поміщали у 100 мл тефлоновий стакан автоклава та нагрівали при 180°C протягом 12 год. Після охолодження отриманий гідрогель rGO відфільтровували через фільтрувальним папір та нарізали скибочками діаметром близько 10 мм і товщиною близько 1 мм, які піддавали сублімаційному осушенню при температурі -83°C протягом 48 год. Потім одержаний матеріал за допомогою роликового преса тісно притискали

безпосередньо до дрютяної сітки з нержавіючої сталі (розмір активного матеріалу 1 ×1 см) з отриманням аерогелю на основі 3D-rGO.

Подальше створення композиту 3D-rGO/PANI проводили методом електроосадження у трьохелектродній комірці з використанням одержаного електроду аерогелю 3D-rGO (розміром 1×1 см), платиного протиелектроду та електроду порівняння Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В якості електроліту використано 0,05М розчин аніліну в 1 М сульфатній кислоті. Електроосадження проводили при щільності струму 2 мА·см<sup>-2</sup> протягом 7000 с. Після закінчення процесу електрод із гібридним 3D-rGO/PANI матеріалом послідовно промивали водою, абсолютним етиловим спиртом і сушили при кімнатній температурі у вакуумі 24 год. Для порівняння в аналогічних умовах також було виготовлено електрод шляхом безпосереднього електроосадження PANI на сітку з нержавіючої сталі.

Отримані зразки монолітного аерогеля rGO та послідовність виготовлення електроду з гібридним матеріалом 3D-rGO/PANI зображено на рис. 3.15.

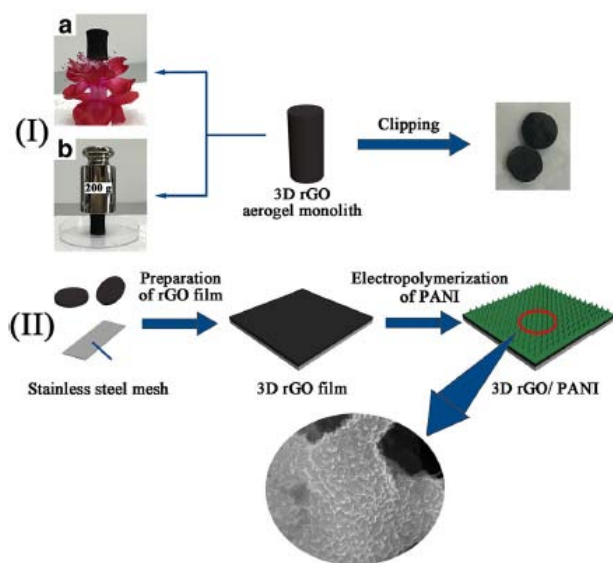


Рис. 3.15. Схематичне зображення виготовлення електроду з 3D-rGO/PANI композиту: (i) моноліт одержаного 3D-rGO аерогелю та його механічні властивості (а, b); (ii) послідовність операцій виготовлення електроду.

Отримані чисті компоненти (rGO, PANI) та їх гібридні композити було досліджено методами СЕМ та ПЕМ (рис. 3.16). На рис. 3.16а представлено типове зображення СЕМ для rGO, з якого чітко видно, що поверхня листів графену є досить гладкою. Це є сприятливим фактором для електроосадження масивів поліаніліну, які мають близький розмір (рис. 3.16 b).

З мікрофотографій СЕМ гібридних композитів (рис. 3.16с,d) видно, що наноконуси PANI має однорідне зростання на всій поверхні тривимірного rGO. Результати ПЕМ (рис. 3.16е) підтвердили

наявність щільного контакту між наноконусами PANI та шарами rGO, що в свою чергу, ефективно запобігає агрегації листів графену [385].

Слід також відзначити, що на наноструктуру гібридних композитів значно впливає час гальваностатичного осадження. Незначний час осадження призводить до розрідження покриття PANI на поверхні rGO та агрегації листів графену, а занадто великий час осадження спричиняє перенавантаження PANI на rGO та не сприяє реалізації синергетичного ефекту у 3D-rGO/PANI нанокompозиті. Експериментально було знайдено, що оптимальним час осадження є близький до 7000 с.

Вихідні компоненти композиту та сам композит 3D-rGO/PANI охарактеризовано з використанням ряду фізико-хімічних методів (рис. 3.17). У дифрактограмах для чистого електрополімеризованого PANI спостерігається лише один широкий пік з центром близько  $26^\circ$  (рис. 3.17a). Це засвідчує аморфний стан PANI, що добре корелює з результатами наведеними у літературі [386]. Для рентгенограми rGO також характерним є лише один широкий пік з центром близько  $21,8^\circ$  (рис. 3.17a), що зазвичай характеризує графітоподібну структуру [387]. Дифрактограма гібридного композиту 3D-rGO/PANI (рис. 3.17a) містить широкий пік в межах  $15-30^\circ$ , який, по суті, є суперпозицією дифракційних піків PANI і rGO. Для дослідження наявних хімічних зв'язків у композиті додатково були записані та проаналізовані спектри комбінаційного розсіяння (рис. 3.17b). Спектр композиту 3D-rGO/PANI також є суперпозицією спектрів PANI і rGO: смуги при  $1341$  і  $1581\text{ см}^{-1}$  відповідають формуванню зв'язків D і G типу rGO (у композиті спостерігаються при  $1363$  і  $1583$

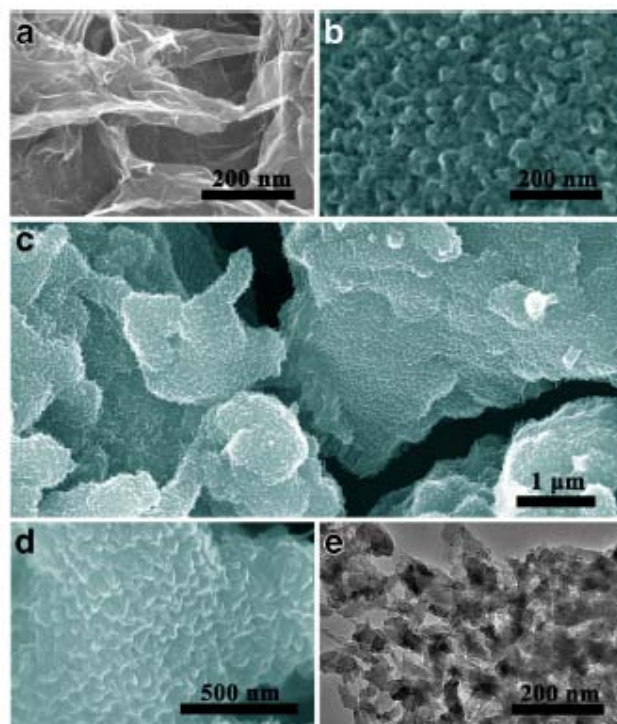


Рис. 3.16. Зображення СЕМ (а) rGO, (б) чистого PANI, (с, d) гібридних нанокompозитів 3D-rGO/PANI за різного збільшення та зображення ПЕМ для (е) гібридного композиту.

$\text{cm}^{-1}$ ), а наявність зв'язків C-H, C-N, C=N і C=C зумовлює смуги при 1172, 1346, 1422 і  $1600\text{ cm}^{-1}$ , відповідно.

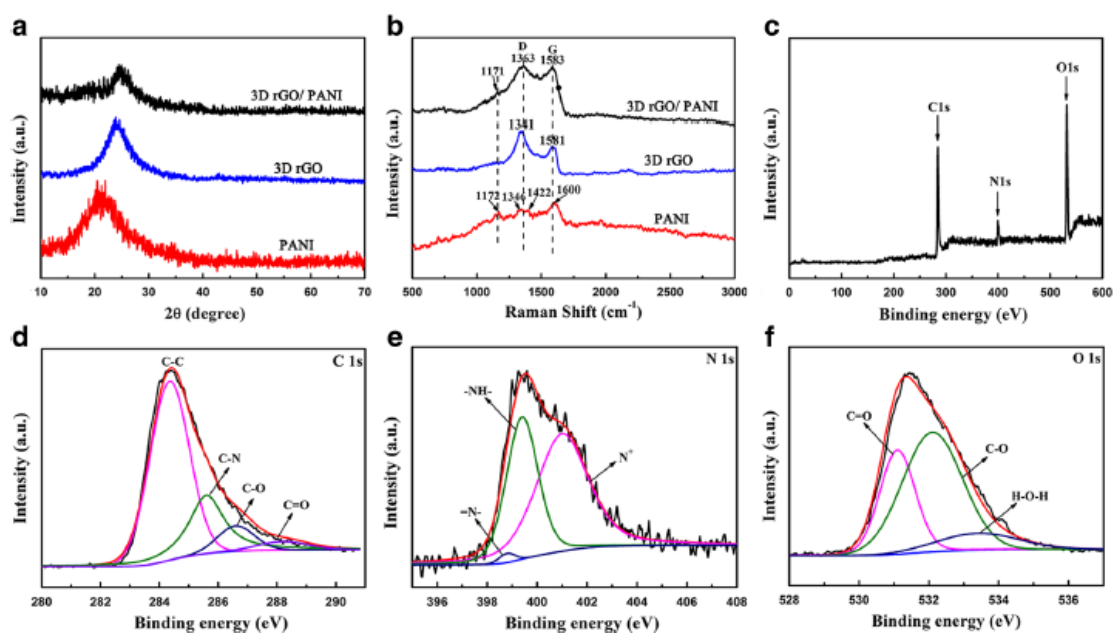


Рис. 3.17. Результати фізико-хімічних досліджень для rGO, PANI та нанокompозиту 3D-rGO/PANI: (a) данні РФА; (b) Раманівські спектри; (c) РФЕС для 3D-rGO/PANI композиту та його ділянки у високій роздільній якості для (d) C 1s, (e) N 1s, (f) O 1s.

За результатами РФЕС для нанокompозиту 3D-rGO/PANI (рис. 3.17c) у поверхневому шарі були виявлені сигнали від атомів вуглецю, нітрогену та кисню. У спектрі високої роздільної здатності для ділянки C 1s можуть бути виділені піки від зв'язків типу C-C, C-N, C-O та C=O (рис. 3.17d). При цьому пік на рівні 285,6 еВ від хімічного зв'язку C-N вказує, що PANI та 3D-rGO щільно пов'язані [388].

У спектрах нітрогену N1s (рис. 3.17e) проявляються кілька типів нових функціональних нітрогенвмісних зв'язувань у PANI. Так, до нових груп належать хіноїдні амінові групи (=N-) та бензеноїдний амідний нітроген (-NH-), а також катіон позитивного радикалу ( $\text{N}^+$ ) з центрованими енергіями зв'язків при 398,8, 399,4 і 401 еВ, відповідно [389,390]. Високий коефіцієнт для радикалу  $\text{N}^+$  передбачає, що протони нітрогену допують гібридний композит і, як наслідок, слід очікувати поліпшення електричної провідності. Спектри атомів O 1s містять три піки при 531,1, 532,1 і 533,4 еВ, які відповідають зв'язкам C=O, C-O і H-O-H (рис. 3.17f).



Аналіз РФЕС вказує, що PANI є щільно осаджений на поверхні 3D-rGO і це передбачає деформаційну стійкість створеного композиту.

Електрохімічні характеристики електродів тестували у трьохелектродній комірці з платиновим протиелектром з електродом порівняння Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В якості електроліту використано 1М водний розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Масове завантаження гібридного композиту 3D-rGO/PANI на електроді становило близько 2,5 мг при товщині його шару близько 30-40 мкм. Вольт-амперні криві для rGO, чистого PANI та 3D-rGO/PANI композиту наведено на рис. 3.18а. Видно, що площа замкнутого кола для кривих CV для 3D-rGO/PANI суттєво більша ніж для rGO та PANI (вміст активної маси на електроді є у всіх випадках однаковим). Це вказує на те, що специфічна ємність у випадку композиту є вищою.

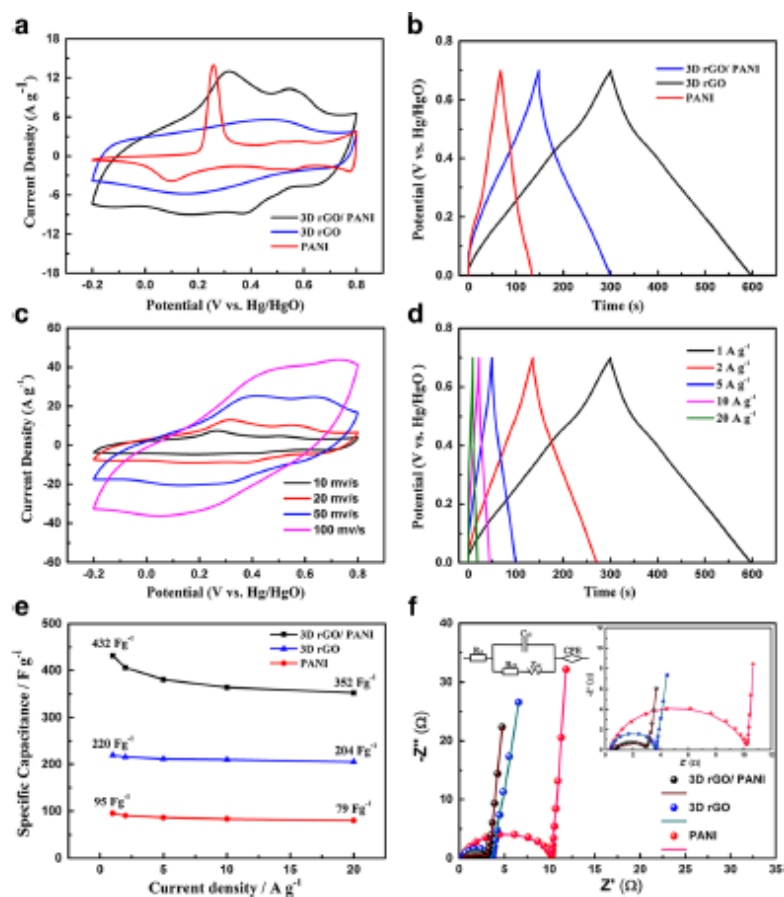


Рис. 3.18. Результати тестувань електродів на основі композиту 3D-rGO/PANI, rGO і PANI у 1 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (а) криві CV при скануванні 20 мВ·с<sup>-1</sup>; (б) GCD криві при щільності струму 1 А·г<sup>-1</sup>; (с) CV для композиту 3D-rGO/PANI при різних швидкостях сканування; (д) криві заряду-розряду для композиту 3D-rGO/PANI при різній щільності струму; (е) залежності питомої ємності матеріалів при різній щільності струму; (ф) результати імпеданс-спектроскопії (вставка: високочастотні області кривих Найквіста).

Для CV кривих rGO в процесі заряд-розряд спостерігаються два широкі піки, які виникають внаслідок існування на поверхні rGO незначної кількості функціональних груп [391]. Крива CV чистого PANI демонструє псевдо ємність зі зворотнім окисно-відновним переходом. На рис. 3.18b зображено отримані криві зарядка-розрядка при щільності струму  $1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ , які у всіх випадках мають форму майже правильного рівнобедреного трикутника, що відповідає теоретичній моделі для вуглецевих матеріалів. При цьому специфічна ємність для 3D-rGO/PANI багато вища ( $432 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ) у порівнянні з rGO ( $214 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ) та PANI ( $98 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Криві CV гібридних композитів, записані при різних швидкостях сканування, наведені на рис. 3.18c. Наявні оборотні окисно-відновні піки слід пов'язувати з трансформуванням різних форм PANI, що розглянуті вище, а також у роботі [392]. При збільшенні швидкості сканування від 1 до  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  катодні піки зсуваються у позитивний, а анодні у негативний бік, що зумовлено опором електрода [393]. Криві розрядка-зарядка для композиту за різної щільності струму ( $1\text{-}20 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ ) зображені на рис. 3.18d. На загальну ємність очевидним є вплив синергетичного ефекту між rGO та PANI у складі композиту, що також слідує з графіку залежності питомої ємності матеріалів при різній щільності струму (рис. 3.18e). При цьому питома ємність гібридних композитів зберігається на рівні 81 % при зростанні щільності струму від 1 до  $20 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Спектри електрохімічного імпедансу для виготовлених електродів наведено на рис. 3.18f. Ділянки Найквіста складаються з півкола у високочастотній (вставка на рис. 3.18f) і майже прямої частини в низькочастотній області. Еквівалентний послідовний опір ( $R_s$ ) відповідає перетину з віссю X (включає внутрішній опір електроліту, електродних матеріалів і контактний опір між електродом і струмоприймачем). Значення  $R_s$  для композитів, rGO і PANI складають 0,4, 0,45, і 0,33 Ом, відповідно, а у випадку опору  $R_{ct}$  (Фарадеївська реакція і  $C_{dl}$  – опір на межі розділу електрод/електроліт) мають значення 1,9, 2,8 і 7,2 Ом у тій же послідовності. Це показує, що загальна провідність для композиту 3D-rGO/PANI поліпшується.

Результати електрохімічних вимірювань (двохелектродна схема) для зібраних на основі виготовлених електродів симетричних СК з використанням желеподібного

електроліту PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наведено на рис. 3.19. На рис. 3.19а показані криві CV твердо тілних СК при різних швидкостях сканування в діапазоні від 0 до 0,8 В. Як і очікувалося, найбільшу площу від периметру CV має СК на основі rGO/PANI електродів. Також, відповідно, цей СК демонструє найдовший час розряду (рис. 3.19b). Для СК зібраного з rGO/PANI електродів криві CV при різній швидкості сканування суттєво різняться (рис. 3.19c), що також відображається у процесі заряд-розряд за різної щільності струму (рис. 3.19d). Графік Регона для такого СК при різних швидкостях сканування наведено на рис. 3.19e. Щільність енергії СК досягає значення 25 Вт·год·кг<sup>-1</sup> при щільності потужності 681 Вт·кг<sup>-1</sup> і залишається на рівні 15,7 Вт·год·кг<sup>-1</sup> при щільності потужності 20 кВт·год·кг<sup>-1</sup>.

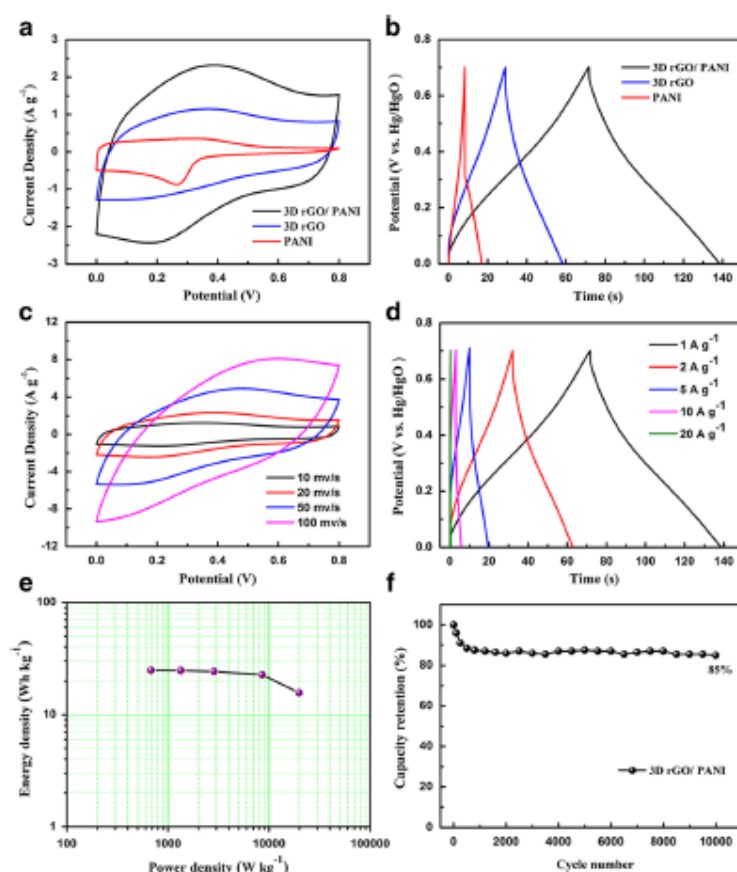


Рис. 3.19. Результати вимірювань за двохелектродною схемою гнучких симетричних СК з електродів 3D-rGO/PANI, rGO і PANI у желеподібному електроліті PVA-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (а) криві CV при скануванні 20 мВ·с<sup>-1</sup>; (б) криві зарядка-розрядка при щільності струму 1 А·г<sup>-1</sup>; (с) CV для композиту 3D-rGO/PANI при різних швидкості сканування; (д) криві розрядка-зарядка для 3D-rGO/PANI при різних щільності струму; (е) графік Регона гнучкого твердотільного симетричного СК на основі 3D-rGO/PANI; (ф) тестування циклічної стійкості СК на основі 3D-rGO/PANI.



На рис. 3.19f наведено результат довгострокового гальваностатичного циклювання зарядка-розрядка. Для СК на основі композитів вихідне значення зарядка-розрядка залишається на рівні 85% навіть після 10 000 циклів. Для СК на основі чистого PANI стрімке зменшення специфічної ємності відбувається вже під час перших 500 циклів.

Отже, між графеном і PANI існує синергія: сітчаста плівка 3D-rGO забезпечує ефективну релаксацію напруги вертикальних блоків наноконусів PANI під час процесу зарядка-розрядка.

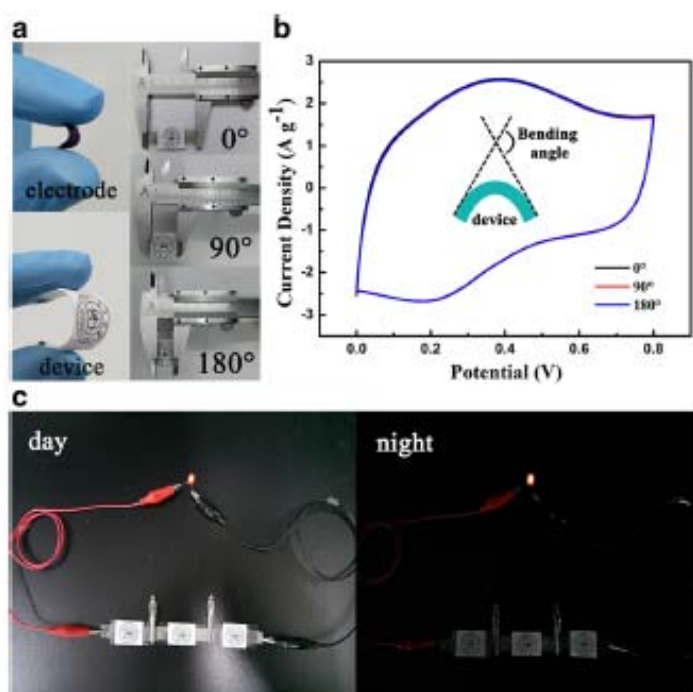


Рис. 3.20. (а) Фотографії, що демонструють механічні властивості гнучких твердотільних СК, виготовлених на основі 3D-rGO/PANI гібридних нанокмполитів; (b) криві CV гібридних композитів при вигинанні СК (швидкість сканування основи  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ); (с) червоний світлодіод, що живиться від трьох послідовно підключених гнучких твердотільних СК на основі 3D-rGO/PANI електродів.

гібридного композиту, вони можуть знайти практичне застосування, зокрема в портативній електроніці.

Механічна стійкість електрода з композитом 3D-rGO/PANI спонукала нас до збірки на його основі твердо-тільних гнучких СК, фотографії яких зображено на рис. 6.20а. Криві CV цих СК при різних умовах вигину практично співпадають (рис. 6.20b), що засвідчує чудову гнучку стійкість зібраних пристроїв. Для збільшення робочої напруги таких СК, вони були паралельно поєднані, що дозволило забезпечити живлення червоного світло діоду (рис. 6.20с). Враховуючи комбіновані високі механічні та електрохімічні властивості створених гнучких твердотільних СК на основі 3D-rGO/PANI

Інший тип гнучкого мікро СК було виготовлено на основі вуглецевих нанотрубок (MWCNT) та PANI (надалі MWCNT/PANI нанокомпозити). Такі композити готували наступним чином: до водного розчину вуглецевих нанотрубок, що містить 10 мг MWCNT додавали в 15 мл 1 М водного розчину  $\text{HClO}_4$  і піддавали дії ультразвуку до повного диспергування MWCNT. Охолоджували розчин до  $0^\circ\text{C}$ , додавали 20 мг аніліну і перемішували при охолодженні 30 хвилин. Після чого крапельно вносили 30 мг  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  розчиненого в 5 мл 1М водного розчину  $\text{HClO}_4$ . Суміш продовжували перемішувати ще протягом 24 год. при  $0^\circ\text{C}$  та, як результат, масиви нанодротів PANI рівномірно покрили поверхню MWCNT. Отриманий композит MWCNT/PANI послідовно промивали деіонізованою водою, метанолом і етанолом та висушували у вакуумі при  $60^\circ\text{C}$  24 год.

Для збірки гнучких СК також виготовляли полімерний електроліт PMMA-PC- $\text{LiClO}_4$ : при перемішуванні розчиняли 2,13 г  $\text{LiClO}_4$  у 20 мл PC та додавали розчин 2,0 г PMMA при  $100^\circ\text{C}$  та енергійному перемішуванні. Перемішували до тих пір, поки розчин не перетворювався у гель.

Згідно до попередніх повідомлень [394], активні оксигенові функціональні групи на поверхні MWCNT є центрами виникнення та зростання нанострижнів PANI. На рис. 3.21a показано зображення СЕМ при масовому співвідношенні MWCNTs і анілінового мономера 1:2, що демонструє утворення дрото-подібної наноструктури. Зображення ПЕМ чистих вуглецевих нанотрубок (рис. 3.21b) демонструє, що вони мають діаметр близько 100 нм та довжину порядку 10 мкм. Аналіз мікрофотографій СЕМ для нанокомпозитів MWCNT/PANI (детально розглядається у нашій роботі [363]), які отримано за різних вихідних співвідношень між MWCNT та аніліном виявив, що коли співвідношення складає 1:1 значна поверхня MWCNT не огортається PANI, а у випадку значення 1:3 PANI суттєво агломерується через надмірну кількість. Таким чином, для отримання електродного матеріалу було використано співвідношення 1:2. В останньому випадку мікрофотографії ПЕМ показують рівномірний розподіл PANI на поверхні MWCNT з формуванням покриття близько 50 нм (рис. 3.21c).

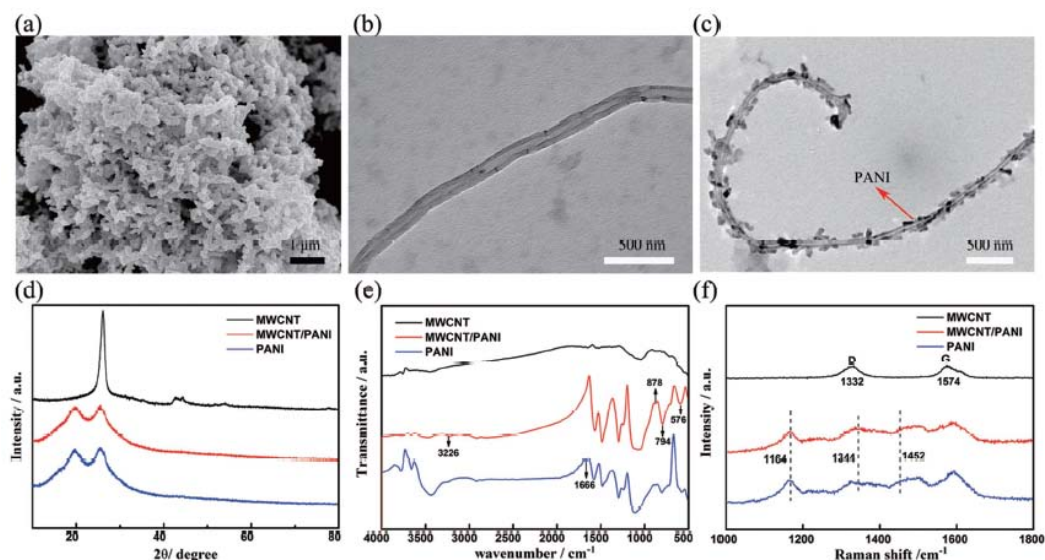


Рис. 3.21. (a) Типове СЕМ зображення композиту MWCNT/PANI; (b) ПЕМ зображення чистого MWCNT; (c) типове ПЕМ зображення композиту MWCNT/PANI; (d) рентгенівські дифрактограми для MWCNT і PANI та композиту MWCNT/PANI; (e) інфрачервоні спектри MWCNT, PANI і MWCNT/PANI; (f) спектри комбінаційного розсіювання MWCNT, PANI і MWCNT/PANI.

Композити та чисті вихідні компоненти були охарактеризовані з використанням РФА, інфрачервоної та Раманівської спектроскопії. У дифрактограмах MWCNT спостерігаються два піки при значеннях  $\approx 26,12^\circ$  і  $42,68^\circ$  (рис. 3.21d), що відповідають кристалічним площинам (002) і (110) графітоподібних структур. Наявність дифракційних піків чистого PANI при  $19,64^\circ$  і  $25,58^\circ$  (рис. 3.21d) можливо інтерпретувати як відбивань від площин (020) і (200) емералдінової солі. Дифрактограма композиту MWCNT/PANI є практично ідентична до зразка чистого PANI (рис. 3.21d), що підтверджує формування нанодротів PANI на поверхні композиту.

Інфрачервоні спектри усіх зразків наведено на рис. 3.21e. Наявні широкі піки у спектрі MWCNT при  $3450$ ,  $1700$ ,  $1654$ , і  $1057$   $\text{cm}^{-1}$  підтверджують існування ряду функціональних груп на поверхні нанотрубок і можуть бути віднесені до коливальних мод зв'язків O–H, C=O, C=C, C–OH/C–O–C, відповідно. Після полімеризації анілінового мономера на поверхні MWCNT в спектрах композитів MWCNT/PANI з'являється декілька нових піків, зумовлених присутністю PANI, а саме при  $1666$ ,  $1484$ ,  $878$ , і  $794$   $\text{cm}^{-1}$ , які притаманні зв'язкам C=N, C–N та C–H. На рис. 3.21f представлено спектри комбінаційного розсіювання MWCNT, PANI і

MWCNT/PANI. У Раманівських спектрах MWCNT виявлено широку D-смугу при  $1332\text{ см}^{-1}$  і G-смугу при  $1574\text{ см}^{-1}$  зі співвідношенням інтенсивності  $I_D/I_G$  близько 0,993, що вказує на наявність дефектності у структурі нанотрубок. Для композиту MWCNT/PANI у спектрах наявні піки від зв'язків C–H ( $1164\text{ см}^{-1}$ ), C–N<sup>+</sup> ( $1344\text{ см}^{-1}$ ) та C=N ( $1452\text{ см}^{-1}$ ), які відповідають присутності PANI. У порівнянні зі спектром чистого PANI, для композитів MWCNT/PANI є характерним зсув піку у високочастотну область, що зумовлено  $\pi$ – $\pi^*$  електронною взаємодією MWCNT та PANI [393,395].

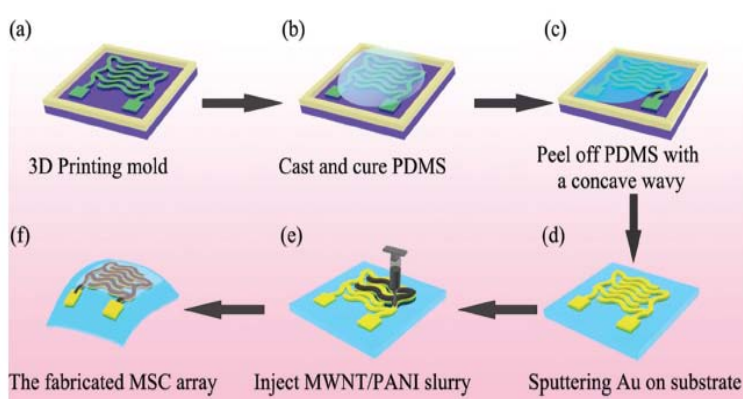


Рис. 3.22. Схема виготовлення гнучких мікро

СК: (а) створення контактних доріжок на шаблон-формі з використання 3D принтера; (б) нанесення шару PDMS; (с) відділення плівки PDMS з відбитою формою; (д) запылення шару золота на підкладку; (е) нанесення електродного матеріалу; (ф) виготовлення мікро СК пристрою.

Схему виготовлення мікро СК на основі виготовлених електродів наведено на рис. 3.22. Спочатку з використанням 3D-принтера виготовляли шаблон-форму з опуклими хвилястими контактними доріжками на основі світлочутливої акрилатної смоли. Потім готували PDMS пасту (змішування PDMS з затверджувачем у ваговій пропорції 10:1) та заливали її у друковані форми, витримували 10 хв. при кімнатній температурі та

висушували 2 год. при  $80^{\circ}\text{C}$ . Після чого відшаровували еластичну плівку PDMS з нанесеними доріжками (рис. 3.22с). Для формування струмоприймача розпилювали на одержану підкладку шар золота товщиною 50 нм. Суспензію електродного матеріалу готували при змішуванні отриманих композитів MWCNT/PANI, (PVDF-TrFE) і N,N-диметилформаміду у масових пропорціях 1:1:8 та наносили її на увігнуті хвилясті доріжки струмоприймача (рис. 3.22е). На завершальному етапі желеподібний PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub> електроліт розподіляли по поверхні електродів та поєднували їх до мікро СК пристроїв.

Електрохімічні тестування мікро СК проводили за двохелектродною схемою (рис. 3.23 та 3.24). З вольт-амперних кривих (швидкість сканування  $0,5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) для пристроїв на основі електродів MWCNT, PANI і композиту MWCNT/PANI (рис. 3.23a), що питома ємність композиту MWCNT/PANI є найвищою. Цей результат також підтвердили гальваностатичні криві заряду-розряду (рис. 3.23b). Тому подальші більш детальні електрохімічні вимірювання проводили саме для мікро СК на основі композитів MWCNT/PANI.

Криві CV записані при різних швидкостях сканування для СК на основі MWCNT/PANI (рис. 3.24a) свідчать про відсутність окисно-відновних перетворень на поверхні композитів. Усі гальваностатичні криві зарядка-розрядка (вікно потенціалів 0-0,8 В, щільності струму від 0,2 до  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) мають відносно симетричну трикутну форму (рис. 3.24b), що вказує на високу кулонівському ефективності зібраних СК. Їх ємності при різній щільності струму, обраховані на основі гальваностатичних вимірювань, графічно зображено на рис. 3.24с. Площинна ємність ( $C_v$ ) при щільності струму  $0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  складає  $44,13 \text{ мФ} \cdot \text{cm}^{-2}$ , що суттєво вище у порівнянні з описаними раніше подібними СК (таблиця 3.2). Величина  $C_v$  залишалася в  $22,32 \text{ мФ} \cdot \text{cm}^{-2}$  при збільшенні густини струму до  $1,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , що свідчить про чудові швидкісні властивості розрядка-зарядка виготовлених СК.

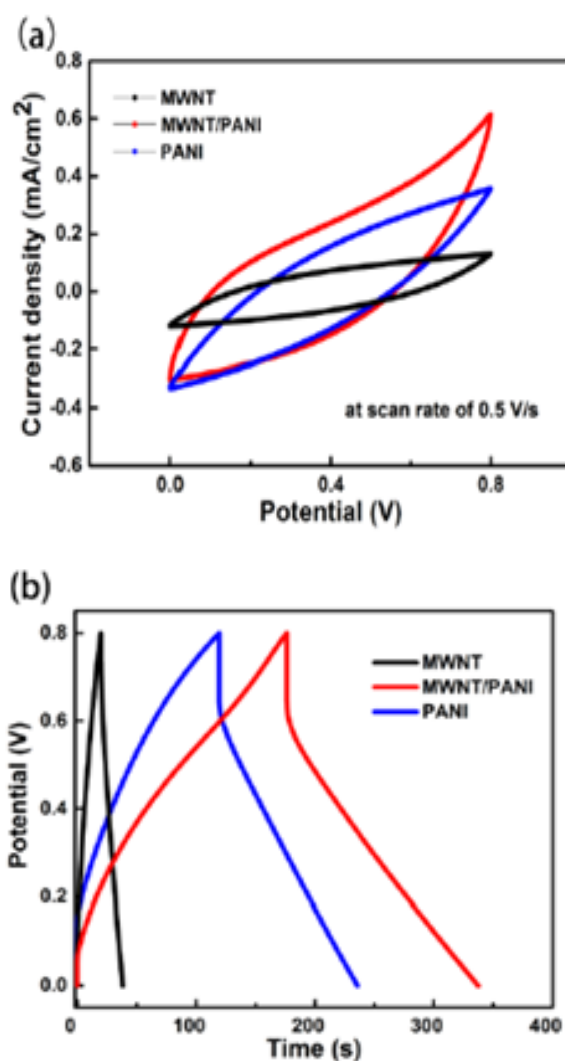


Рис. 3.23. Криві CV (a) та зарядка-розрядка (b) для СК на основі електродних матеріалів MWCNT, PANI і композиту MWCNT/PANI.



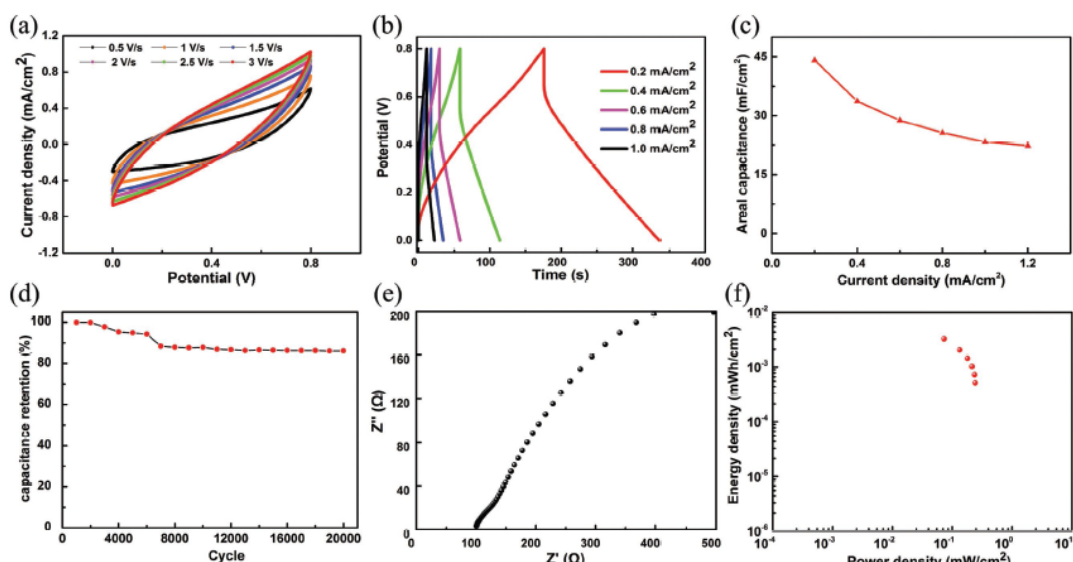


Рис. 3.24. Електрохімічні дослідження мікро СК з желеподібним гелем РММА-РС- $\text{LiClO}_4$ : (а) криві CV за різних швидкостей сканування; (б) гальваностатичні криві зарядка-розрядка при щільності струму від 0,2 до 1,0  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; (с) площинна ємність за різної щільності струму; (д) зміна ємності протягом 20 000 циклів заряд-розряд при струмі 2,0 мА; е) графік імпедансу Найквіста; (ф) графік Регона для виготовлених гнучких мікро СК.

Таблиця 3.3.

Площинна ємність ряду відомих гнучких суперконденсаторів.

Активний матеріал електрода	$C_v, \text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$	За даними
Графен/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,347	[396]
Надрукована $\text{MoS}_2$ плівка	8	[397]
$\text{MoS}_2@\text{S-rGO}$	6,56	[398]
rGO-CNT	6,1	[399]
CNT/PANI	38	[400]
CNT/OMC	39,7	[401]
MWCNT/PANI	44,1	Ця робота

На рис. 3.24d показано утримання ємності зібраним СК протягом 20000 циклів зарядка-розрядка (струм 2,0 мА). Навіть після 20000 циклів зберігається 87 % первісної ємності, що засвідчує довговічність пристрою. Результати імпеданс спектроскопії як графік Найквіста наведено на рис. 3.24е. Характеристики мікро СК на графіку Регона показані на рис. 3.24f. Найбільша щільність енергії складає близько  $0,004 \text{ мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{см}^{-2}$  при щільності потужності до  $0,07 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Такі чудові характеристики СК на основі MWCNT/PANI слід пов'язувати з полегшеним рухом іонним до внутрішньої частини і зменшенням їх шляху.

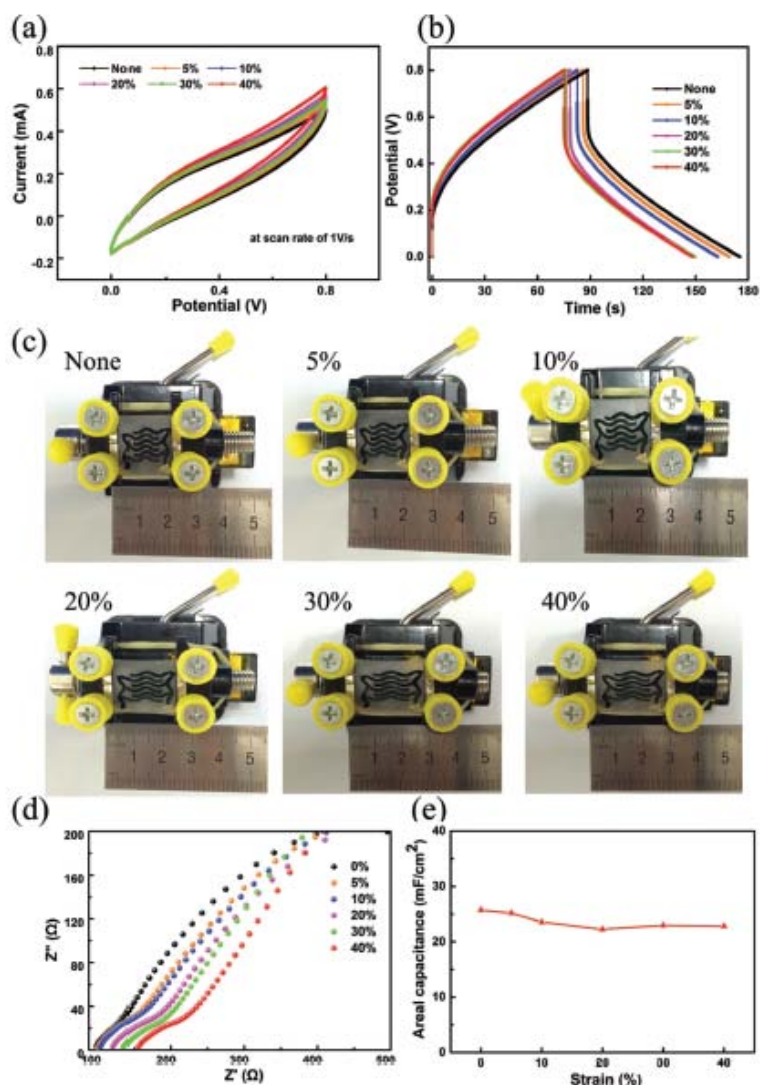


Рис. 3.25. (а) Криві CV і (b) GCD при розтягуванні гнучких мікро СК від 0 до 40%; (с) мікро СК при різних ступені розтягу; (d) графік Найквіста і (е) площинна ємність СК при різних деформації.

Причиною незначного падіння ємності СК може бути пов'язано зі зростанням опору переносу заряду, який збільшується від 100 до 150 Ом з розтягненням до 40 % (рис. 3.25d). Графік на рис. 3.25е демонструє зниження опору СК від деформації розтягування і додатково вказує на високу механічну стабільність виготовлених пристроїв.

Для поліпшення силових характеристик створених мікро СК вони були скомпоновані у блоки за принципом дві паралелі з 4 послідовно з'єднаних СК, як показано на рис. 3.26а,б. Криві CV для таких блоків при швидкості сканування від 0,1 до 3,0  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$  представлено на рис. 3.26с. Напруга для блоку сягає 3,2 В і

Результати електрохімічних випробовування СК на основі MWNI/PANI при механічних навантаженнях (розтягування до 40 %) наведено на рис. 3.25. Криві CV для СК змінюються несуттєво в залежності від ступеня деформації (рис. 3.25а). Як показали гальваностатичні вимірювання розрядка-зарядка при розтягуванні СК від 0 до 40% їх ємність зменшується лише на 12 % (рис. 3.25b). Така чудова стійкість до механічної деформації виготовлених СК може зумовлюватися конструкційними особливостями – хвилясто-подібна форма електродів (деформовані СК наведено на рис. 3.25с).

підвищується у 4 рази порівняно з одиничним СК (0,8 В) при однаковому струмі. Криві зарядка-розрядка блоку за потенціалів 0-3,2 В при різній щільності струму наведено на рис. 3.26d. Після зарядки до 3,2 В блок мікро СК підтримує напругу до 1,8 В протягом більш як 20000 с. Такі характеристики дозволили інтегрувати до блоку світлодіод, який працював при струмі 10 мА більше 20 хв. (детальніше ці дослідження наведено у роботі [363]).

На зібраних блоках мікро СК також було продемонстровано гарну працездатність та стабільність при різних типах деформації (рис. 3.27a).

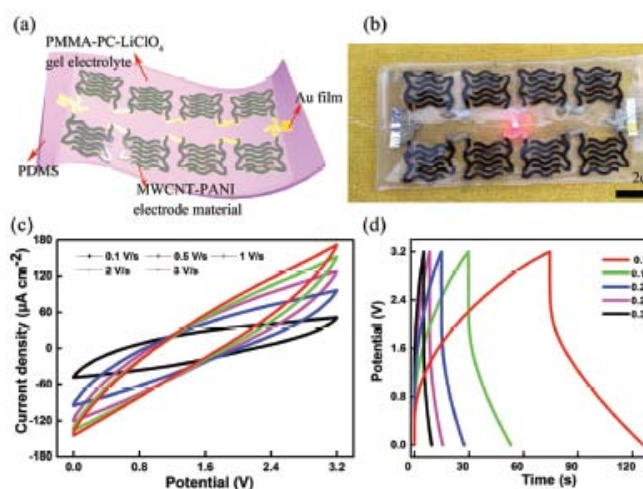


Рис. 3.26. Принципова схема виготовлення (a) та фотографія (b) блоку СК; (c) криві CV для блочних СК при швидкостях сканування від 0,1 до 3,0  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (d) гальваностатичні криві зарядка-розрядка при струмі від 0,1 до 0,3 мА.

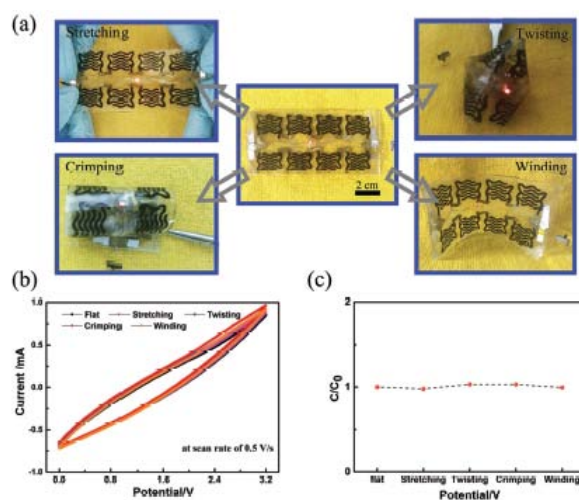


Рис. 3.27. (a) Блоки мікро СК при різній деформації (розтягування, переплітання, гофрування, обмотування), які зберігають здатність живлення світлодіоду; (b) криві CV блоків СК при різних деформаціях та сканування 0,5  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (c) нормована ємність ( $C/C_0$ ) блоків СК при різній деформації.

Яскравість і тривалість роботи світлодіода при деформаціях СК блоку не зазнали помітних змін. Цей результат повністю корелює з результатами вимірювання кривих CV (рис. 3.27b) – збереження стабільних характеристик ємності незалежно від типу прикладеної деформації (рис. 3.27c). Отримані результати свідчать, що MWNI/PANI нанокомпозити є чудовою основою для мікро СК, які можуть бути використані у електронних пристроях, що закріплені на одязі чи шкірі, як показано на рис. 3.27a.



### 3.4. Мікросуперконденсатори як газові сенсори.

Одним з перспективним напрямком практичного застосування мікро СК є їх використання у розробці селективних газових сенсорів. Особливий інтерес у цьому сенсі викликають гнучкі мікро СК, так як вони є потенційними кандидатами для створення електронних пристроїв інтегрованих в одяг або датчиків, які безпосередньо контактують зі шкірою. Останні досягнення в області гнучких СК для зазначених цілей розглянуто у нашій нещодавній оглядовій роботі [129]. Слід зазначити, що на сьогодні актуальним є не лише створення нових гнучких мікро СК чи сенсорів, а й їх поєднання з існуючими переносними електронними пристроями (мобільні телефони, ноутбуки, спеціальне портативне обладнання медичного призначення та ін.), що може розширювати їх функціональні можливості. У цьому підрозділі розглядається портативна система на основі створених гнучких СК для поточного моніторингу етилового спирту при кімнатній температурі, що поєднана через Bluetooth з мобільним телефоном з відповідним програмним забезпеченням обробки даних. Особливості цієї розробки викладені у роботі [364].

Для створення мобільного натільного газового сенсору було використано мікро СК на основі композиту вуглецевих нанотрубок і поліанілінів у комбінації з поліпіролами, які базувалися на гнучкій підкладці. Одержання базового електродного нанокompозиту MWCNT/PANI та принципи виготовлення на його основі мікро СК детально описано вище (підрозділ 3.3, а також робота [363]). Для створення газового сенсору на поверхню нанокompозиту додатково було нанесено плівку поліпіролу з використанням електроосадження. Комірку для осадження було зібрано за трьохелектродною схемою, в якій осадження проводилося на електрод MWCNT/PANI з поверхнею у формі концентричних кілець, як протиелектрод використано платинову пластину, а електрод Hg/HgO був порівняльним. В якості електроліти застосовували дисперговану ультразвуком суміш 1 мл мономерного піролу у 20 мл 4 М водного розчину  $\text{NaClO}_4$ . Осадження проводили при швидкості  $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  впродовж 10-50 циклів. Отриману на поверхні плівку поліпіролу (Рру) промивали деіонізованою водою та висушували при  $60^\circ\text{C}$  протягом 12 год. у вакуумі.

Желеподібний електроліт виготовляли наступним чином: 3,0 гр. фосфатної кислоти і 3 гр. PVA додавали до 30 мл води та інтенсивно перемішували при 95°C до утворення желеподібного стану (надалі PVA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> електроліт).

У порівнянні з іншими методами, застосування електроосадження дозволило одержати рівномірний ріст плівки Pру на складній профільній формі електрода (концентричні кола), яка забезпечувала додаткову високу гнучкість мікро СК. З мікрофотографії СЕМ отриманої після 30 циклів електроосадження Pру плівки (рис. 3.28а) видно, що товщина її перерізу складає близько 5 мкм, а поверхня створена нагромадженням гранул Pру. В дифрактограмах плівок (рис. 3.28b) присутній лише один характерний Pру пік близько 25°, що свідчить на користь аморфної природи покриття.

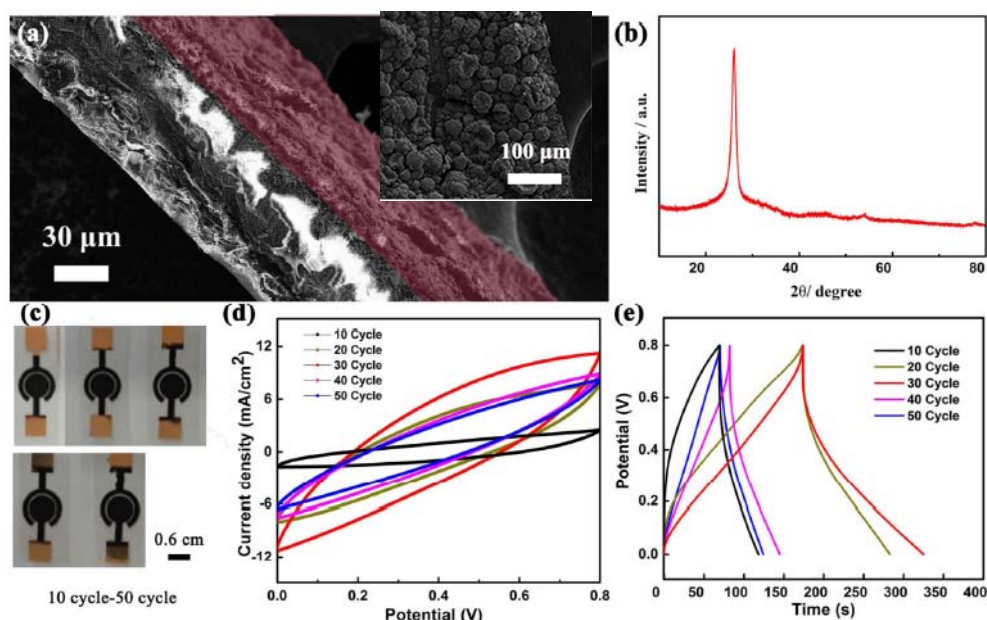


Рис. 3.28. (а) СЕМ зображення перерізу та поверхні (вставка) плівки Pру на поверхні СК після 30 циклів електроосадження; (b) рентенограма Pру плівки; (c) фотографії мікро СК після різного часу осадження Pру плівки (10-50 циклів); (d) криві CV та (e) гальваностатичної зарядки-розрядки при нанесенні Pру плівки.

З метою оптимізації режиму осадження плівки Pру було проведено серію контрастних експериментів, як показано на рис. 3.28с-е. Очевидно, що кількість Pру і товщина плівки зростають по мірі збільшення циклів електроосадження (від 10 до 50), що також можна візуально спостерігати з наведених фотографій (рис. 3.28с).

Площа замкнутої області кривих CV мікро СК є найбільшою після проведення 30 циклів електроосадження (рис. 3.28с), тобто ємнісні характеристики гібридних композитів найвищі за цих умов, що також підтвердили вимірювання зарядка-розрядка (рис. 3.28е). Більш того, графіки імпедансу Найквіста (рис. 3.29) демонструє, що мінімальний опір (близько 20 Ом) також спостерігається після 30 циклів осаждения. Таким чином, саме такий технологічний режим відповідає оптимальним умовам виготовлення пристрою.

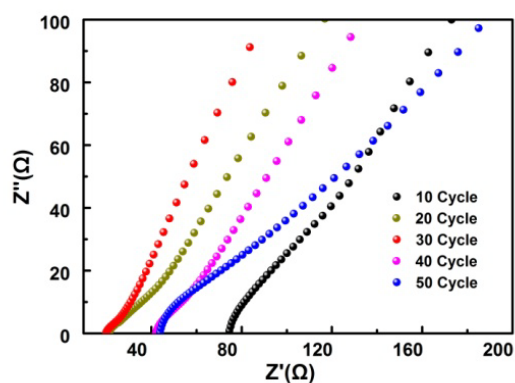


Рис. 3.29. Результати імпеданс спектроскопії при різних умовах нанесення плівки Рру на поверхню мікро СК.

На рис. 3.30 наведено результати електрохімічних досліджень виготовленого пристрою (схему збірки твердотільного СК демонструє рис. 3.30а). На кривих CV при різних швидкостях сканування не спостерігається очевидних редокс-пиків (рис. 3.30б) від обернених окисно-відновних перетворень на поверхні Рру. Гальваностатичні криві зарядки-розрядки Рру при різній щільності струму мають лінійні і відносно симетричні

трикутні форми (рис. 3.30с) та демонструють високу кулонівську ефективність пристрою. Площинні ємності мікро СК в інтервалі густини струму  $0,1\text{--}0,6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  обраховано за кривими зарядка-розрядка (рис. 3.30д). Зі збільшенням щільності струму значення  $C_v$  спочатку зменшується, а згодом має тенденцію до стабілізації. Найвища ємність  $47,42\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  спостерігається при щільності струму  $0,1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , а при  $0,6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  складає близько  $21,57\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Впродовж 16000 циклів ємність мікро СК знижується досить повільно і залишається на рівні 85% початкової ємності після циклювання (рис. 3.30е). При цьому опір мікро СК зростає лише від 20 Ом до 30 Ом після 10000 циклів (вставка на рис. 3.30е). На рис. 3.30f наведено графік Рагону виготовленого пристрою у порівнянні з відомими на момент розробки мікро СК. Найвища площинна щільність енергії нашого СК складає  $0,004\text{ mWt}\cdot\text{год}\cdot\text{cm}^{-2}$  та вища відносно наведених аналогів. Максимальна щільність потужності склала  $0,185$

$\text{мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , що майже на 3 порядки вище для СК на основі  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [402], на 2 порядки переважає  $\text{GO/MWNT/MnO}_x$ ,  $\text{rGO/Fe}_2\text{O}_3$  [393,403], на порядок більша  $\text{GO/MWCNT}$  [405] та спів розмірна з мікро СК з електродом  $\text{MoS}_2$  [397]. Високі характеристики нашого СК можна пояснити з точки зору особливостей виготовлення: електроосадження  $\text{Ppy}$  забезпечує щільне з'єднання з поверхнею, що зменшує контактний опір плівки і поліпшує ефективність електродного матеріалу.

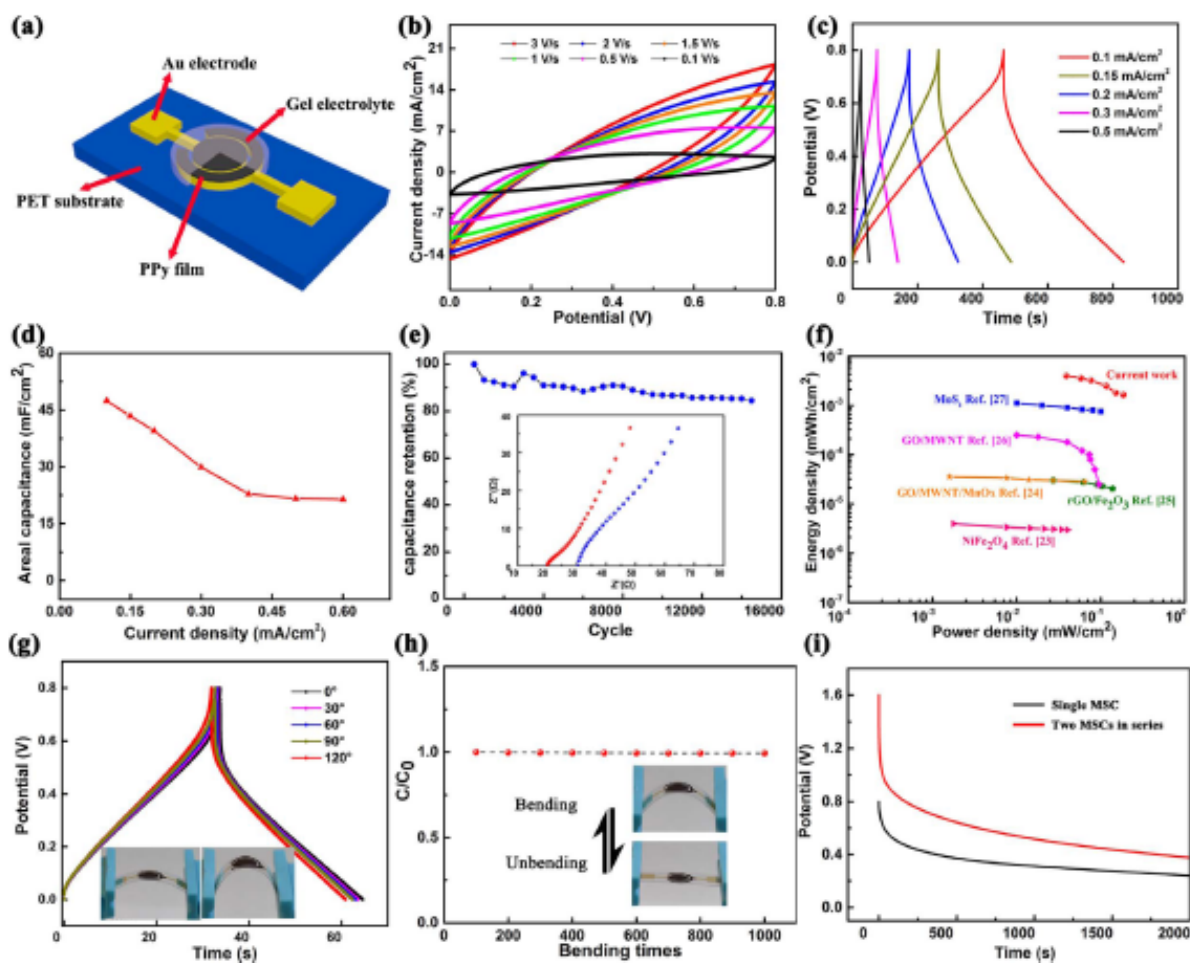


Рис. 3.30. Електрохімічне тестування одиничних мікро СК з  $\text{Ppy}$  плівкою: (a) схематичне зображення пристрою; (b) криві CV при швидкостях сканування від 0,1 до 3  $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ ; (c) криві зарядка-розрядка при щільності струму від 0,1 до 0,5  $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ; (d) графічне зображення зміни площинної ємності СК від щільності струму в межах 0,1-0,6  $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ; (e) циклічна стабільність СК при щільності струму 1  $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$  (вставка: графіки імпеданс-спектрів до та після 10000 циклів); (f) графіки Рагону для виготовленого СК та відомих аналогів); (g) криві зарядка-розрядка при різних кутах деформації СК; (h) нормалізована крива ( $C/C_0$ ) ємності СК впродовж 1000 циклів деформації; (i) криві падіння потенціалу для одиничного та блоку СК.

Вплив механічної деформації на електрохімічні характеристики виготовлених СК наведено на рис. 3.30g,h. Як видно з рис. 3.30g при кутах згину до  $120^\circ$  ємнісні характеристики СК практично не змінилися. Більш того, після довготривалого тесту згин-розгин (1000 циклів) ємність також зберігалася на том ж рівні (рис. 3.30h). Отже, виготовлені пристрої демонструють чудову гнучкість без втрати своїх електрохімічних властивостей.

Для поліпшення напруги і щільності потужності виготовлені одиничні мікро СК були зібрані у блоки. На рис. 3.30i наведено саморозряд для окремих мікро СК та зібраного блоку. В обох випадках вони можуть підтримувати стабільну напругу понад 2000 с. Такі властивості дозволяють інтегрувати виготовлені мікро СК з мобільними електронними пристроями.

Детальну схему виготовленого газового сенсору парів етанолу на основі MWCNT/PANI мікро СК з шаром Pру наведено на рис. 3.31a. Зображення ПЕМ засвідчує рівномірний розподіл PANI на поверхні нанотрубок MWCNT (рис. 3.31b). Криві безперервної реакції та відновлення сенсору MWCNT/PANI (кімнатна температура) на пари етилового спирту при підвищенні його концентрації в діапазоні 1-200 ppm демонструє рис. 3.31c. Нижня межа виявлення присутності етанолу сенсором оцінюється на межі 1 ppm, що, наприклад, може бути використано для персоналізованого моніторингу наявності алкоголю в організмі водія. Сенсор також демонструє хорошу циклічну стабільність при концентраціях етанолу 50 ppm (рис. 3.31d) без зменшення чутливості і часу ідентифікації.

Запропонований механізм виявлення сенсором присутності  $C_2H_5OH$  зображено на рис. 3.31e. Без впливу  $C_2H_5OH$ , кисень адсорбується на поверхні сенсора та завдяки високій електронегативності зміщує електронну густину з MWCNT, що призводить до генерації додаткових дірок у MWCNT і зниження його опору. Більш того, кисень може окислювати протоновану емеральдінову форму PANI, що також відображається у зниженні опору. При дії парів етанолу на поверхні відбувається окисно-відновний процес (формування  $CO_2$  і  $H_2O$ ), що породжує значну кількість електронів з їх подальшою рекомбінацією з дірками. Рекомбінація електрон-дірка відображається у поверненні відновленої форми PANI

(емеральдинова сіль), що призвело до зростання опору [405,406]. Слабка взаємодія між нанокompозитами і молекулами  $C_2H_5OH$ , які легко десорбуються при дії повітря, зумовлює швидке відновлення сенсору. Відповідно, час спрацювання і відновленого стану при кімнатній температурі складають лише 13 і 4,5 с (рис. 3.31f). Ці характеристики суттєво кращі у порівнянні з іншими сенсорами парів етилового спирту відомими на час дослідження (табл. 3.4).

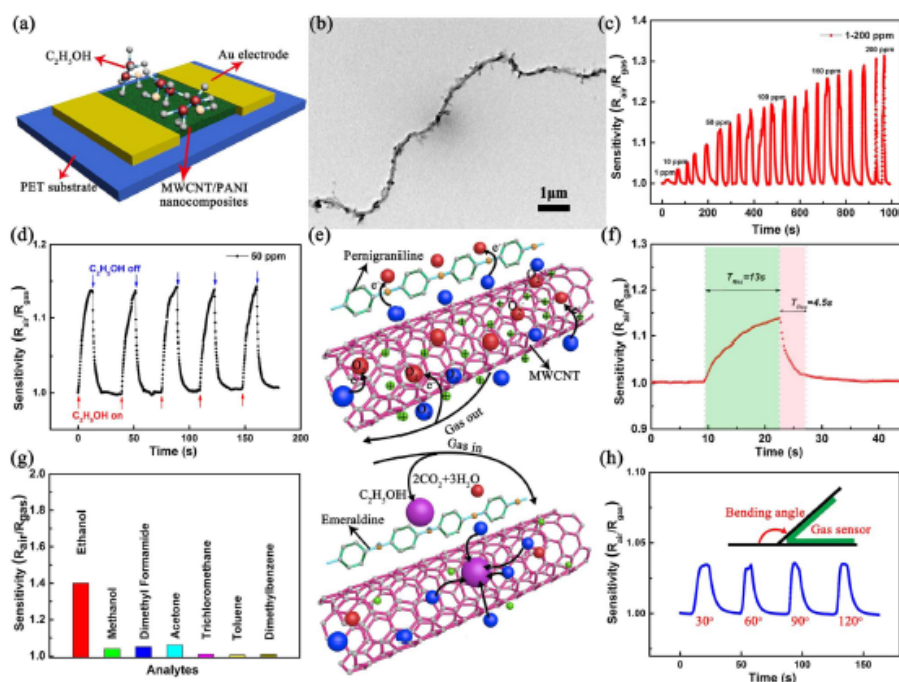


Рис. 3.31. Характеристики газового сенсора MWCNT/PANI при кімнатній температурі, зібраного як блок СК: (а) загальна схема виготовленого сенсора; (б) ПЕМ зображення MWCNT/PANI нанокompозиту; (с) чутливість MWCNT/PANI сенсору до різної концентрації парів етанолу; (д) циклічна продуктивність сенсору при концентрації парів етанолу 50 ppm; (е) схема механізму детектування етилового спирту; (ф) час реакції сенсорів на концентрацію парів етанолу 50 ppm; (г) селективність сенсору до парів етанолу відносно парів тих же концентрацій інших речовин; (h) реакція сенсору на присутність парів етанолу при різних кутах вигину пристрою.

Таблиця 3.4.

Час спрацьовування-відновлення для сенсорів парів етилового спирту.

Активний матеріал сенсору	Температура, °C	Спрацьовування / відновлення, с	За даними
Al-допований NiO	200	48/40	[407]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	275	7/7	[408]
ZnO	25	> 500/~ 500	[409]
ZnO плівка	25	60/30	[410]
MWCNT/PANI	25	13/4,5	Ця робота



Також були проведені тестування відносно селективності сенсора відносно дії парів ряду інших органічних молекул (метиловий спирт, формальдегід, ацетон та ін.), що проводили при кімнатній температурі та концентрації парів 200 ppm. Наведені на рис. 3.31g результати засвідчують високу селективність сенсору саме до парів етанолу. Крім цього, було виявлено відсутність істотного відхилення кривих відгуку сенсора при його згині в діапазоні кутів до  $120^\circ$ , що демонструє рис. 3.31h.

Для фіксації змін електрохімічних характеристик сенсора було розроблено мікросхему та програмне забезпечення, що дозволяє проводити моніторинг етанолу у реальному часі з безпосереднім виведенням результатів на мобільний телефон, як показано на рис. 3.32. Детальний опис виготовлених мікросхем та принципи їх роботи міститься у нашій роботі [364]. Тут лише відмітимо, що зміни струму в газовому датчику, викликаного зміною концентрації  $C_2H_5OH$ , трансформуються в зміну напруги резистора. Сигнал накопичуються через мікроконтролер в реальному часі, обробляється та передається в мобільний додаток через Bluetooth.

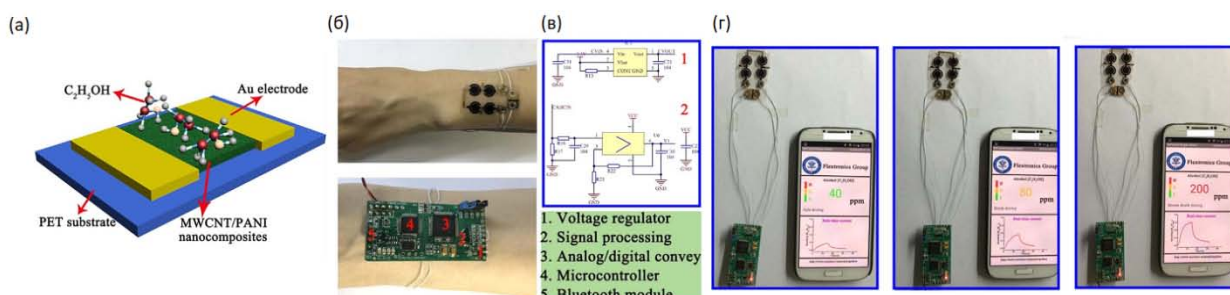


Рис. 3.32. (а) Схема етанол-газ сенсору; (б) сенсор та електронна плата; (в) основні компоненти етанол-газ сенсора; (г) приклади аналізу вмісту парів етанолу при поточному контролі.

Висока селективність, чутливість детектування до парів етанолу у поєднанні з швидкістю моніторингу (не перевищує 20 с) можуть бути запорукою широкого застосування цієї розробки для індивідуального моніторингу вживання алкогольних напоїв водіями або виявлення концентрацій етанолу у повітрі на промислових підприємствах. Крім того, така розробка передбачає, що зміна сенсорного матеріалу плівки на поверхні мікро СК може дозволити виготовлення інтегрованих мобільних пристроїв для детектування інших типів газів, включаючи небезпечні гази на підприємствах і забруднювачі атмосфери.

### 3.4. Висновки до розділу 3

1. Запропоновано теоретичну модель оптимізації параметрів карбонвмісних електродів для СК, яка пояснює нелінійну залежність між товщиною електроду та внутрішнім опором. На основі експериментальних результатів та проведених розрахунків, показано можливість обрахунку оптимальної товщини вуглецевого електродного шару для зберігання енергії з мінімальним внутрішнім опором СК. Запропонований підхід є основою для прогнозування параметрів СК високої питомої потужності та розробки технологічних рекомендацій щодо їх виготовлення.

2. Розглянуто подальші можливості створення пористого активованого вугілля для СК на основі природної сировини зі збереженням первинної мікроструктури волокон і одержанням унікальних вуглецевих наноструктур. З'ясовано, що допування нітрогеном таких матеріалів сприяє підвищенню їх специфічної електрохімічної ємності та стабільності у циклі заряд-розряд.

3. Проведено оцінку перспектив створення мезопористих електродних матеріалів для СК на основі поліанілінів. Встановлено, що для отримання ефективного електродного матеріалу у таких систем ключовим параметром є оптимізація умов окисної полімеризації аніліну, зокрема вдалий підбір співвідношень аніліну та реагенту-окисника. Це дозволяє впливати на мезопористість матеріалу та підвищувати його електрохімічну стабільність і ефективність зарядних перетворень, що продемонстровано на прикладах зібраних модельних СК.

4. Запропоновано стратегією створення композитних електродних матеріалів шляхом одержання на поверхні rGO чи вуглецевих нанотрубок наноструктурованих поліанілінів. Цей підхід дозволив поєднати високу провідність нановуглецевого матеріалу та значну специфічну ємність поліанілінів. При цьому виявлено синергію між графеном і PANI, який забезпечує ефективну релаксацію мікро деформацій, що виникають у процесі зарядка-розрядка. Поєднання високої механічної стійкості зі значною електрохімічною ємністю одержаних гібридних електродів дозволило створити на їх основі гнучкі твердотільні СК, які продемонстрували працездатність



та стабільність при різних типах деформації. Такі пристрої в подальшому можуть бути використані у електроніці, що закріплені на одязі чи шкірі.

5. Показано, що створення на поверхні мікро СК провідних плівок з сенсорного матеріалу дозволяє їх використання як селективних газових сенсорів. Нанесенням плівки поліпіролу на електроди гнучких мікро СК було створено стабільний газовий сенсор з високою селективною чутливістю до визначення парів етилового спирту. Поєднанням такого газ-сенсора через розроблену підсилюючу систему та Bluetooth з мобільним телефоном і відповідним програмним забезпеченням обробки даних, дозволило розробити портативну систему поточного моніторингу парів етилового спирту при кімнатній температурі. Реалізація подібних розробок відкриває нові перспективи щодо виготовлення інтегрованих мобільних пристроїв для контролю безпеки та моніторингу довкілля.

## РОЗДІЛ 4

### ВИКОРИСТАННЯ MXene-ів ДЛЯ СТВОРЕННЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

Ефективність СК в першу чергу визначається природою, властивостями та мікроструктурою електродного матеріалу. Серед нових матеріалів, що запропоновані для сучасних СК за останні роки слід відмітити широке застосування 2D графен-подібних карбідів (та/або нітридів) перехідних металів загального складу  $M_{n+1}X_n$ , які прийнято позначати як MXene-ни [65-69]. У цьому розділі розглянуто створення суперконденсаторів та енергетичних пристроїв на основі MXene-ів.

Висока електропровідність MXene-ів у поєднанні з гідрофільними поверхневими групами (сполуки типу  $Ti_2CT_x$ ,  $Ti_3C_2T_x$ ,  $Nb_4C_3T_x$  та ін.) може забезпечити високу ємність та стабільність циклу для СК [65,71]. Крім того, швидка інтеркаляція-деінтеркаляція іонів між шарами MXene-ів [78,79] може бути вигідно використана для поліпшення питомої щільності енергії та питомої потужності у СК. Всі ці фактори є надзвичайно привабливими для розгляду MXene-ів як складового компонента електродів для СК. Для виготовлення електродів було використано різні типи MXene-ів, а також їх композити з графенами.

#### 4.1. Метод MERD для виготовлення електродів суперконденсаторів на основі 2D наноформ $Ti_3C_2T_x$ MXene-y

Зазвичай одно та декілька шарові нанопластили MXene-ів отримують із сполук з шаруватою структурою  $M_{n+1}AX_n$ , шляхом селективного витравлювання шарів А у водних розчинах HF (чи іншими реагентами) за участю ультразвукової обробки. Хоч зовнішня поверхня наночарів може пасивуватися гідрофільними функціональними групами, такі утворення продовжують зберігати високу та стабільну електропровідність у порівнянні з іншими матеріалами-аналогами.

При синтезі MXene-ів спочатку отримували карбід  $Ti_3AlC_2$ : порошки  $TiH_2$ , Al і  $TiC$  у молярній пропорції 1:1,2:2 перемелювали у шаровому млині (18 год.) та спікали в атмосфері аргону при  $1450^\circ C$  протягом 2 год. Одержану  $Ti_3AlC_2$  фазу

розтирали у агатовій ступці і просіювали, відбираючи для подальшої роботи фракцію з лінійними розмірами частинок менше чим 38 мкм.

Для одержання MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  проводили селективне розтравлення  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  для вилучення алюмінію. У типовій процедурі 5 гр.  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (частинки менше чим 38 мкм) диспергували у 50 мл 50 % HF та нагрівали отриману дисперсію до 60°C і витримували при цій температурі 36 год. Після чого відділяли отриманий осадок дистильованою водою, поки вода не мала значення pH близько 6 та висушували отриманий порошок у вакуумі при кімнатній температурі протягом 24 год. 1 гр. отриманого порошку  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  перемішували протягом 18 год. з DMSO та потім відділяли шляхом центрифугування. Наприкінці, одиничні або склеєні нанолісти d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  диспергували в 250 мл дистильованої води шляхом обробки ультразвуком протягом 5 год. і відділяли центрифугуванням (8000 об./хв.) за 20 хв.

Для виготовлення електродних плівок на основі d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  без в'язучих добавок було модифіковано відому для MXene-ів методику (надалі позначається як MEPD метод). При перемішуванні на магнітній мішалці розчиняли 0,5 гр. порошкового йоду в 50 мл ацетону з подальшим додаванням двох крапель HCl і 0,1 г d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і піддавали дії ультразвуку протягом 15 хв. до утворення стабільного колоїдного розчину. Два шматки NF ( $1,5 \times 4 \text{ см}^2$ ), які використовували в якості електродів, занурювали у розчин на відстані 1 см та подавали постійний струм напругою 30 В. Час осадження варіювали від 10 до 50 с. Відповідно до часу осадження отримані зразки покриттів було марковано як MEPD10, MEPD30, MEPD40 і MEPD50. Аналогічним чином та за тих же умов d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  наносили на підкладку з гнучкої провідної тканини (опір тканини становив менше  $0,3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Виготовлені електроди висушували у вакуумі при 60°C протягом 24 год.

Виготовлення твердотільних СК проводили наступним чином. Дві частини гнучкої провідної тканини з покриттям d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  покривали шаром електролітного гелю PVA-KOH, спресовували разом та висушували при кімнатній температурі 24 год. для видалення надлишку води. При приготуванні гель-електроліту PVA-KOH 3 гр. PVA додавали до 30 мл деіонізованої води і нагрівали до 90°C при інтенсивному

перемішуванні до прозорості розчину, додавали 3 гр. КОН продовжуючи перемішування до перетворення розчину в однорідний гель.

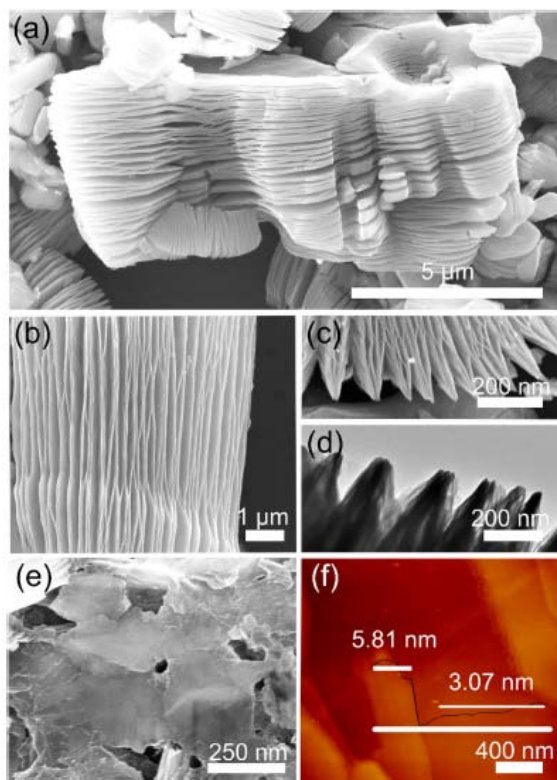


Рис. 4.1. Типові (а–с) СЕМ та (d) ПЕМ мікрофотографії наночарів  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  при різному збільшенні; (e) СЕМ зображення відокремлених наночарів  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  та їх відображення за допомогою силового мікроскопу (f).

методом інтерпеляції DMSO, по-суті деламінації, яка розширює відстані між окремими шарами [85,412,413]. Після ультразвукової обробки для деламінованого  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  отримані 2D одношарові нанолісти d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  з відносно великим діаметром (рис. 4.1e). Дослідження зразків методом силової мікроскопії (рис. 4.1f) підтвердило, що кількість шарів отриманих пластівців d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  становить менше 5 з товщиною близько 3,07 нм.

Мікрофотографії ПЕМ для нанопластівців d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  також підтвердили формування ультра-тонких шарів (рис. 4.2a), причому ультразвукова обробка зберегла шарувату гексагональну форму первинної структури d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , як це видно

Як показано на рис. 4.1a,b, отримані зразки  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  мають чітко розділену шарувату структуру, що є наслідком видалення атомних шарів алюмінію з вихідної фази  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Така архітектура 2D наноструктури повинна сприяти швидкій дифузії іонів електроліту та пришвидшувати передачу електронів, що є цінним для СК. Однак склеювання наночарів  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (рис. 4.1c) під час їх висушування [411] може негативно вплинути на електрохімічні характеристики  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , так як не вся поверхня стає доступною. Мікрофотографії ПЕМ (рис. 4.1d) чітко вказують на процес незворотного штабелювання нанолістів. Відомо, що поліпшити використання поверхні  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і його функціональних груп можливо

з ПЕМ високої роздільної здатності (рис. 4.2b). Відстань між сусідніми рядами атомів складає близько 0,2582 нм, що узгоджується з кристалографічною площиною (011) [414]. Дифракційна картина електронів (вставка на рис. 2b) доводить, що окремі нанопластівці мають монокристалічну природу (площини решітки (100), (110) і (010) можуть бути віднесені до гексагональної сингонійної структури  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ). Отже, проведені дослідження показали, що були отримані нанопластівці  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  у відокремленому вигляді або в з'єднанні лише з декількох шарів.

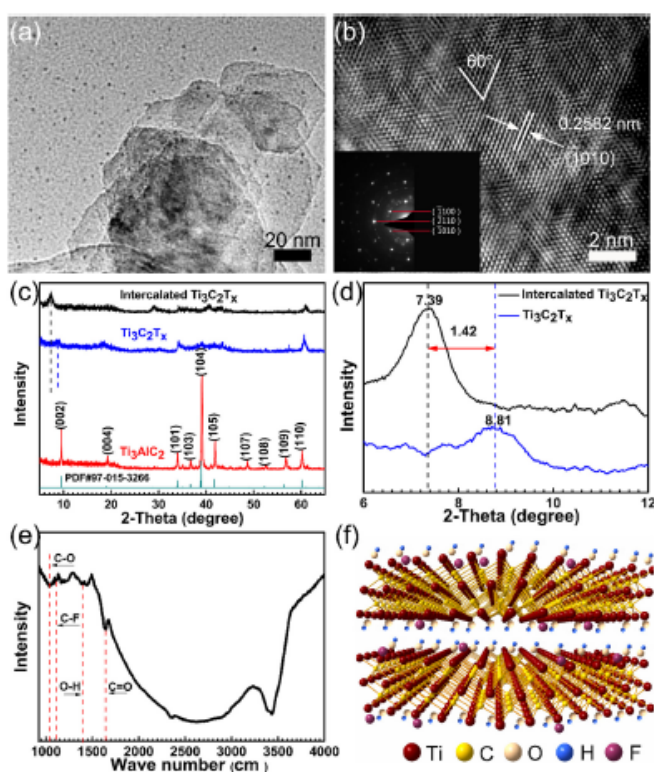
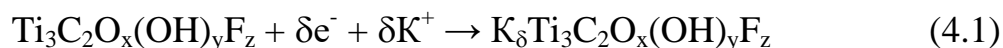


Рис. 4.2. (а) Типові ПЕМ зображення відшарованих  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  нанопластівців і (б) ПЕМ високої роздільної здатності (Вставка: відповідна електронограма); (с) результати РФА для вихідного  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  після обробки HF та DMSO-інтерпелюваних нанопластівців  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ; (д) порівняння положення дифракційних піків від площини (002) для  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  до та після інтерпеляції DMSO; (е) FTIR спектри  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  нанопластівців; (ф) молекулярна структурна модель для  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ .

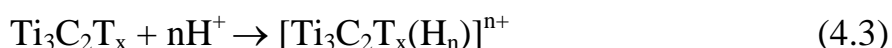
Послідовність перетворень від  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  до нанопластівців  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  також було спостережено з використанням РФА (рис. 4.2с). Дифракційна картина для вихідного прекурсору  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  відповідає монофазному  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (згідно PDF #97-015-3266) і жодних зайвих рефлексів не спостерігається. Після HF-обробки зникає найбільш інтенсивний пік при  $2\theta = 39,3^\circ$  (площина (104)), а пік від площини (002) розширюється і зміщується в область низьких кутів відносно первинного положення. Це вказує на те, що шари атомів алюмінію повністю витравлені і заміщені оксигеновмісними групами чи флюором ( $-\text{OH}$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{F}$ ), в результаті чого в структурі відбувається розширення вздовж с-параметру ґратки і зниження кристалічності та структурного

порядку [84,415]. Після обробки DMSO для результуючого MXene  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  параметр решітки  $c$  збільшується, що підтверджується зміщенням положення піку від кристалографічної площини (002) у сторону більш низьких кутів на  $1,42^\circ$  (рис. 4.2d).

Інфрачервоні спектри нанопластівців  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (рис. 4.2e) безпосередньо доводять наявність на їх поверхні функціональних груп:  $\text{C}=\text{O}$  ( $1645\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  ( $1051$  та  $1389\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{F}$  ( $1090\text{ см}^{-1}$ ). Як видно з структурної молекулярної моделі  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (рис. 4.2f) наявність цих груп не заважає зберігати MXene первинну гексагональну симетрію. Відповідно, загальний склад одержаних 2D нанопластівців описує формула  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x(\text{OH})_y\text{F}_z$ . Більш того, як повідомлялося раніше [417], спонтанна інтерпеляція катіонів в шари  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  забезпечує доступ до електрохімічно-активних поверхонь оксиду перехідних металів, а провідний карбідний шар забезпечує швидку передачу заряду. Отже, можна очікувати, що в лужному електроліті (1 М КОН) електрохімічна окислювально-відновна реакція на поверхні нанопластівців  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  може відповідати наступному виразу:



Однак, наявність зазначених функціональних груп на поверхні при подальшому електроосадженні плівок MXene-ів сприяє окисним процесам, що призводить до руйнування структури [417]. Тому для запобігання окисним процесам нами було запропоновано MEPD метод, що описаний вище та схематично зображений на рис. 4.3. Після розділення ультразвуком  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  нанопластівці оброблювали йодацетоном, що призводило до протонування поверхні за загальною схемою:



Така додаткова функціоналізація дозволила отримати стабільні органічні колоїди нанопластівців  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (рис. 4.4a), які були використані для нанесення MXene-у на NF підкладку електроосадженням при постійній напрузі (30 В). Цей підхід забезпечив формування рівномірного шару  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  нанопластівців на

поверхні без використання додаткових в'язучих компонентів. Залежність кількості нанесеного  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  на NF від часу та фотографії отриманих електродів наведено на рис. 4.4b. Виявлена лінійна залежність показує, що масове завантаження на електрод можна досить чітко контролювати змінюючи час осадження. Отримання рівномірних покриттів  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  на NF підтверджено результатами СЕМ (рис. 4.4с-е). Видно, що шари MXene-ів щільно прилягають один до одного і формують однорідну плівку на поверхні електрода. Практично повну відсутність йоду у таких плівках (менше 0,32 %ат.) підтверджено рентгенівським енергодисперсійним аналізом.



Рис. 4.3. Загальна схема одержання  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene та виготовлення електроду на його основі.

За результатами вимірювання адсорбції-десорбції азоту виготовлених електродів (рис. 4.4f), питома площа поверхні отриманих плівок на NF може досягати  $30,93 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , тоді як площа поверхні вихідного  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  складає всього  $7,80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (рис. 4.4f). Відповідно, метод MEPD суттєво пригнічує агрегацію  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Основний діаметр пор для одержаних плівок близький до 4

нм (рис. 4.4g), що є практично ідеальний розміром для збільшення іон-доступної поверхні і зростання загальної ємності електрода.

Електрохімічні дослідження  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{NF}$  електродів проводили у лужному електроліті (1 М КОН). Результати CV сканування для зразка MEPD10 в межах вікна потенціалів від -0,75 до -0,25 В при різних швидкостях розгортки напруги наведено на рис. 4.5a. Усі CV криві мають правильну прямокутну форму, що характерно для процесу інтеркаляція-деінтеркаляція іонів у процесі зарядка-розрядка. Відсутність окисно-відновних піків на CV кривих засвідчує, що реалізується лише інтерполяційний ємнісний механізм. Обрахована специфічна ємність зразка MEPD10 склала  $140 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  при скануванні  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . На рис. 4.5b представлено криві гальваностатичної зарядки та розрядки для MEPD10 електроду



при щільності струму 0,5, 1 та 1,5 А·г<sup>-1</sup>. Лінійний характер кривих зарядка-розрядка та їх симетрична трикутна форма засвідчує повну зворотність процесу та відсутність окисно-відновних перетворень, що цілком співпадає з результатами вимірювань CV.

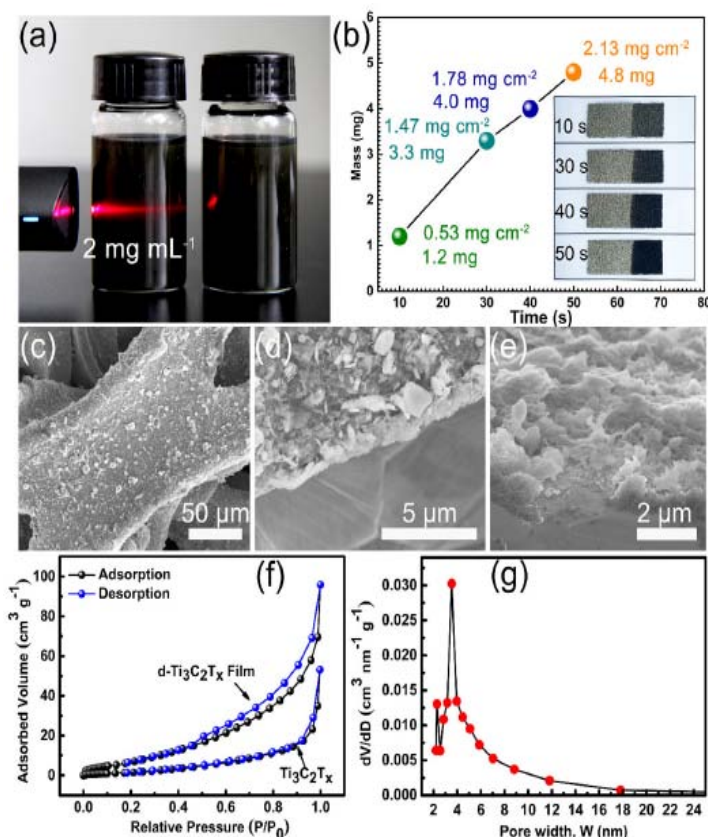


Рис. 4.4. (а) Фотографія колоїдного розчину d-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> з концентрацією 2 мг·мл<sup>-1</sup> (наявність колоїду демонструє утворення конусу розсіяння Тендаля); (b) залежність кількості нанесеного d-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> на поверхню NF від часу прикладення постійної напруги (30 В) та фотографії отриманих електродів; (c-e) СЕМ мікрофотографії плівок d-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> нанопластівців на поверхні NF при різному збільшенні; (f,g) криві адсорбції-десорбції азоту та розподіл розміру пор для d-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> плівок на поверхні NF, відповідно.

погіршення електрохімічних характеристик. Однак, зменшення маси завантаження зменшує загальну ємність електрода на одиницю площі, що є важливим параметром для СК. Як видно з рис. 4.5d, розрахована ємність складає 74, 186, 214 і 246 мФ·см<sup>-1</sup>

На рис. 4.5c представлено графічну залежність між ємністю електрода та кількістю завантаженого активного матеріалу d-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>. При сканування 5 мВ·с<sup>-1</sup> обрахована ємність складала 140, 127, 120 і 115 Ф·г<sup>-1</sup> для зразків MEPD10, MEPD30, MEPD40 і MEPD50, відповідно. При збільшенні швидкості сканування від 5 до 50 мВ·с<sup>-1</sup> початкова ємність знижується на 78,5, 77,6, 76,2 і 72,2% для досліджених відповідних чотирьох зразків, що демонструє значну стабільність отриманих d-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> плівок. Плівковий електрод з меншим масовим навантаженням проявляє більш високу питому ємність, що можна пояснити наступним чином: товщина плівки Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> зазвичай збільшується зі збільшенням маси, що призводить до зниження транспорту іонів до внутрішньої частини плівки і



для електродів MEPD10, MEPD30, MEPD40 і MEPD50, відповідно. Оцінюючи отриманий результат, для створення пристрою СК найбільш вдалим слід вважати електрод MEPD40, що демонструє оптимальні електрохімічні характеристики ( $120 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  та  $214 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$ ).

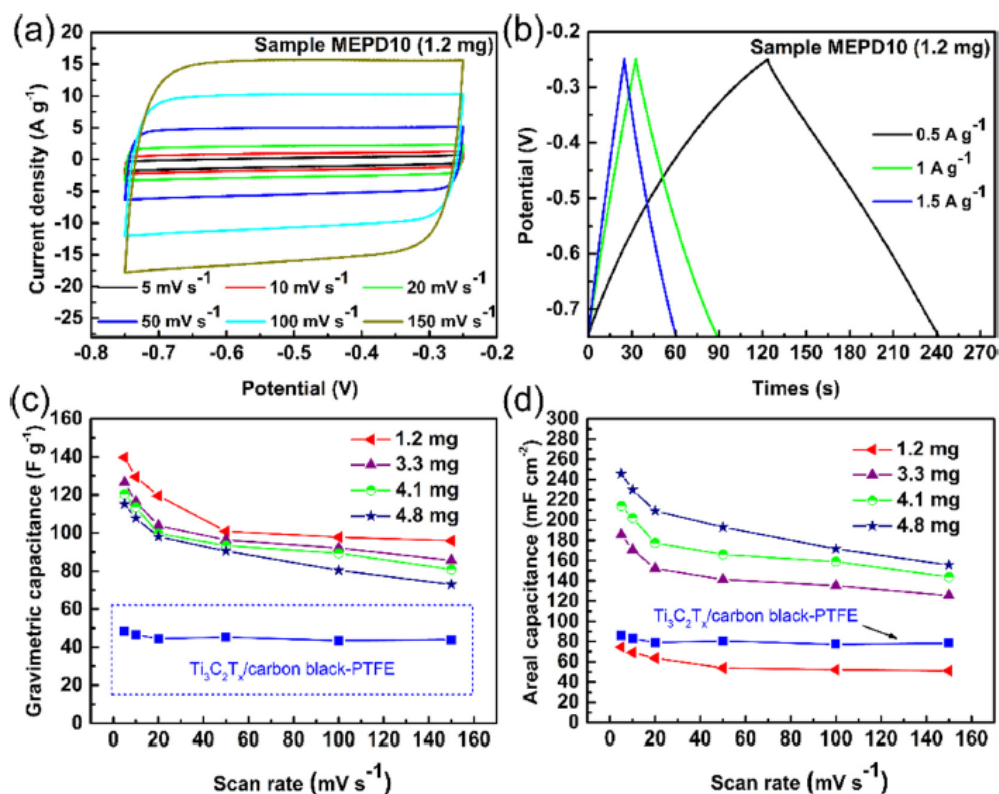


Рис. 4.5. (а) Криві CV зразка MEPD10 при різних швидкості сканування; (b) криві GCD зразка MEPD10 при щільності струму від  $0,5$  до  $1,5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ ; (c,d) графічне представлення ємнісних характеристик для отриманих d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  електродів та електрода виготовленого традиційним способом (композит  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/(\text{ацетиленова сажа})\text{-PTFE}$ ) при різних швидкостях CV сканування за швидкості розгортки від  $5$  до  $150 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Таблиця 4.1.

Порівняння електрохімічних характеристик для  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene-ових електродів в лужних електролітах КОН (АВ – ацетиленова сажа).

Тип електроду	Специфічна ємність, $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$	Швидкість сканування, $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$	Тип електроліту	За даними
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{AB-PTFE}$	63	5	1 М КОН	[85]
d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ папір	122	5	1 М КОН	[85]
Інтерпелюваний $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{AB-PTFE}$	112	5	1 М КОН	[418]
$\text{TiC}_2/\text{AB-PTFE}$	51	$1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ (GCD)	30 % КОН	[419]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MnO}_2$ композит	210	$1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ (GCD)	30 % КОН	[82]
d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ плівка на NF	140	5	1 М КОН	Ця робота

Для з'ясування ефективності запропонованого методу MEPD ми також виготовили електрод за традиційною технологією для системи  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{AB-PTFE}$  (AB – ацетиленова сажа). Питома ємність цього електрода склала всього  $48 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  при швидкості сканування  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (рис. 4.5с). У порівнянні з іншими відомими електродами на основі  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , виготовлений за методом MEPD електрод теж займає лідируючі позиції щодо електрохімічних показників, що відображено у табл. 4.1.

Результати вимірювань електрохімічної імпеданс спектроскопії для виготовлених електродів наведено на рис. 4.6а. При вимірюваннях на потенціалі відкритого-ланцюга (ОСР) графіки Найквіста представляють собою типовий імпеданс ємнісного-типу. Перетин графіку з віссю X є еквівалентним послідовним опором (ESR), який включає іонний опір електроліту, внутрішній опір активного матеріалу і струмоприймача, а також контактний опір на межі розділу електрода і електроліту. Значення ESR для електродів складає  $0,37 \text{ Ом}$  (MEPD10),  $0,39 \text{ Ом}$  (MEPD30),  $0,41 \text{ Ом}$  (MEPD40) і  $0,43 \text{ Ом}$  (MEPD50) та несуттєво зростає зі збільшенням маси плівки на NF. Для електрода виготовленого на основі матеріалу  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{AB-PTFE}$  значення ESR складає близько  $1 \text{ Ом}$ .

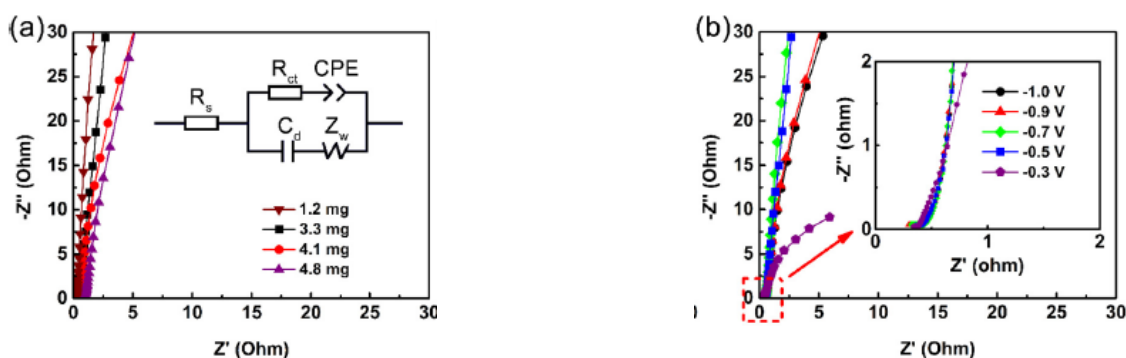


Рис. 4.6. (а) Спектри імпедансу для  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  плівок при різному завантаженні активного матеріалу на поверхню електрода (елементи еквівалентної схеми відповідають:  $R_s$  – опір електроліту;  $C_d$  – опір, обумовлений подвійним електричним шаром;  $R_{ct}$  – опір перенесення заряду; CPE – постійний елемент фазового кута;  $Z_w$  – опір Варбурга); (б) спектри електрохімічного імпедансу зразку MEPD10 виміряні при напругах  $-1,0$ ,  $-0,9$ ,  $-0,7$ ,  $-0,5$  та  $-0,3 \text{ В}$  (вставка: високочастотна ділянка спектру).

Отже, перевагою одержання плівкового типу покриття є підвищення електропровідності. Відсутність дуги у високочастотній області вказує на те, що

плівкові електроди мають низьке значення  $R_{ct}$  (опір переносу заряду), що повинно сприяти високій продуктивності. В низькочастотній області спектри набувають лінійного профілю, який пов'язаний з імпедансом Варбурга в результаті дифузії/перенесення іонів, а велике значення нахилу відповідає низькому дифузійному опору. Отримані результати добре узгоджуються з результатами інших досліджень щодо плівок на основі  $Ti_3C_2T_x$  [84,412]. Імпеданс ємнісного типу в досить широкій області частот може бути віднесено до механізму швидкої інтерпеляції/деінтерпеляції іонів.

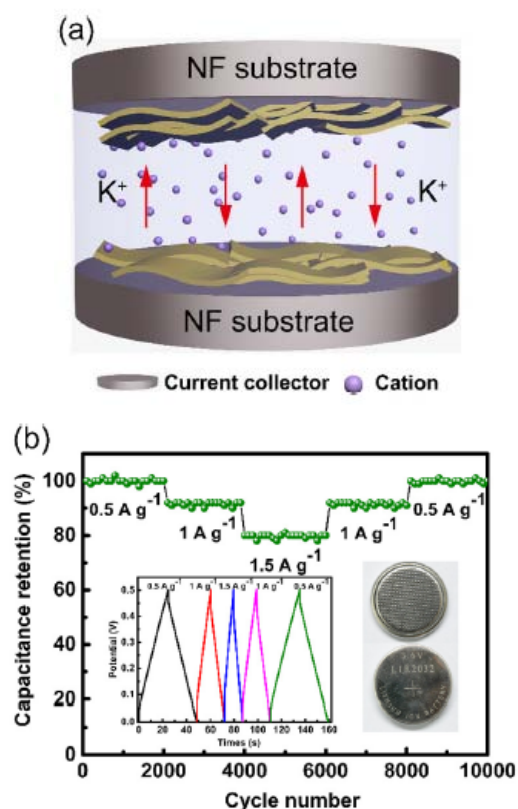


Рис. 4.7. (а) Схема процесу зарядка-розрядка в симетричному СК з  $d-Ti_3C_2T_x/NF$  електродами; (б) циклічні випробовування СК (маса  $d-Ti_3C_2T_x$  матеріалу на кожному електроді 5,6 мг) при густині струму 0,5, 1 та 1,5  $A \cdot g^{-1}$  (вставки: GCD криві після 2000, 4000, 6000, 8000 і 10000 циклів та фотографії зібраних комірок СК).

Вимірювання електрохімічної імпеданс спектроскопії для отриманих плівок також проводили при різних потенціалах (рис. 4.6b). При напругах від -1 до -0,5 В у низькочастотній області нахил лінії графіків змінюється несуттєво, що свідчить про низький дифузійний опір іонів. Однак при потенціалі -0,3 В профіль деформується, що вказує на можливі незворотні окисно-відновні реакції.

За схемою, наведеною на рис. 4.7а, для проведення випробовувань циклічної стабільності одержаних електродів були зібрані СК монетного типу. СК піддавали процесу циклічної зарядки-розрядки при щільності струму 0,5, 1, 1,5, 1 і 0,5  $A \cdot g^{-1}$  на кожні 2000 циклів, відповідно, як це показано на рис. 4.7b. З наведених результатів видно, що специфічна ємність зберігається майже на рівні 100% від початкового значення після 10000 циклів.

GCD криві після 2000, 4000, 6000, 8000 і 10000 циклів залишаються симетричними,

причому криві після 2000 і 10000 циклів практично однакові (вставка на рис 4.7b). Таким чином, зібрані СК демонструють надзвичайно високу стабільність у циклічному процесі зарядка-розрядка.

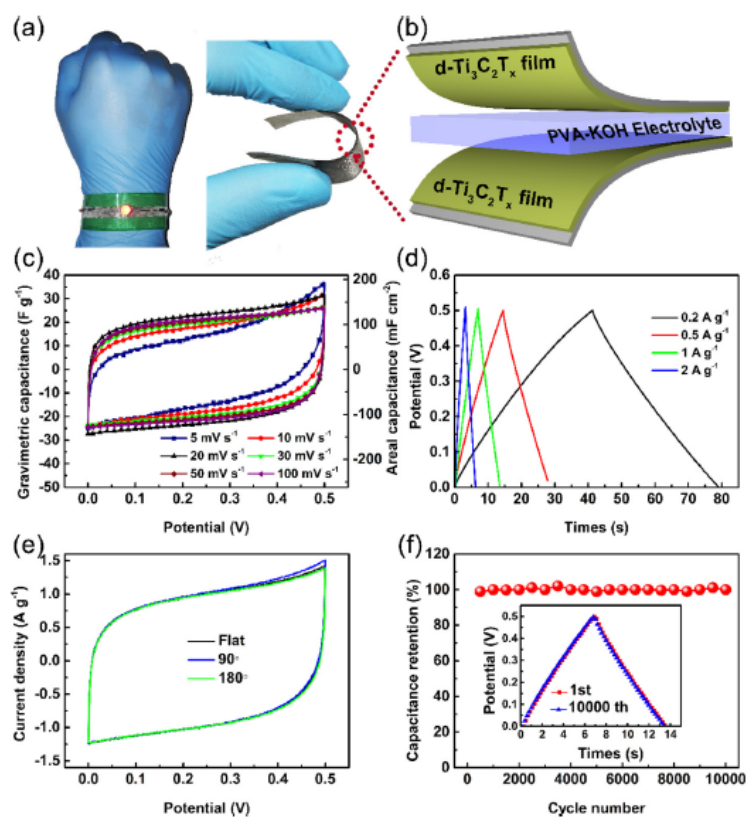


Рис. 4.8. (a) Фотографія гнучкого СК на основі плівок  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , нанесених на струмопровідну вуглецеву тканину (для роботи світло діоду використано три об'єднаних СК); (b) принципова схема зібраного гнучкого СК; (c) криві CV зібраного гнучкого СК при різних швидкостях сканування; (d) криві GCD гнучкого СК при різній щільності струму; (e) криві CV при різній ступені згинання СК при швидкості сканування 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (f) випробовування стабільності зарядки розрядки для гнучкого СК (вставка: циклічні: криві GCD після 1-ого і 10000-ого циклу при щільності струму 1  $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Принципово, метод MERPD може бути використаний для нанесення  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  чи інших активних наноматеріалів (якщо цільова основа відповідає необхідним умовам MERPD) на струмопровідні підкладки, включаючи гнучкі електроди або електроди складної форми. Для перевірки такого припущення, метод MERPD було використано для осадження нанопластівців  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  на гнучку провідну вуглецеву підкладку. Зібрані на основі таких підкладок СК досить гнучкі (рис. 4.8a,b). Очевидно, що нанесені плівки мають аналогічну структуру з плівками на NF. Дійсно,

криві CV (рис. 4.8c) та GCD (рис. 4.8d) є подібними для відповідних характеристик плівкових електродів  $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  на NF.

Розраховані ємнісні характеристики для зібраних пристроїв склали приблизно  $32 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  ( $166 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$ ) при щільності струму  $0,2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ . Більш того, як демонструє рис. 4.8e, електрохімічні характеристики таких СК залишаються практично незмінними при їх вигинанні, що може бути застосованно в портативній електроніці або електроніці, вмонтованій в одяг. Для виготовлених гнучких СК також було проведена оцінка циклічної стабільності заряд-розряд (рис. 4.8f). Після 10000 циклів заряду-розряду при щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  питома ємність залишається на рівні 100% від початкового значення. Це підтверджує додаткові можливості використання методу MEPD для створення плівкових електродів при розробці різних типів СК наступного покоління. Більш детально особливості методу MEPD та ряд електрохімічних випробовувань для виготовлених електродів і СК описано у нашій роботі [420].

#### 4.2. Суперконденсатори на основі $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ композитів

Подальшу розробку матеріалів для гнучких твердо тільних СК проводилася для композитної системи  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  та  $\text{rGO}$ . Передбачалося, що  $\text{rGO}$  буде відігравати роль в'язучого компоненту, а  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene – основного електрохімічного активного компоненту. Поєднання двох 2D наноструктур у  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  композит, мало на меті покращення механічних властивостей СК відносно деформацій, а також розробку пристроїв накопичення енергії від екологічно чистих джерел, таких як сонячні елементи. Результати цих досліджень також описані у нашій роботі [421].

На першому етапі готували водні дисперсії  $\text{GO}$  і  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Оксид графіту отримували модифікованим методом Хаммерса, згідно до [422]. Колоїдну форму  $\text{GO}$  з концентрацією  $1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$  готували шляхом відокремлення шарів оксиду графіту з допомогою ультразвуку протягом 1 год.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene одержували з  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , як описано вище. Гідрофільні нанолісти  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  диспергували у воді за допомогою ультразвуку до формування стабільної дисперсії (концентрація  $1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ ).



Для подальшого приготування пористих  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  композитних плівок GO і  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  водні дисперсії змішували шляхом ультразвукової обробки протягом 1 год., отримуючи гібридний  $\text{GO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  колоїд. Масові співвідношення  $\text{GO}:\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  були задані на рівні масових часток 1:1, 2:1, 3:1 і 4:1. Колоїди відфільтровували під вакуумом (целюлозний фільтр діаметром 5 см та пористістю 0,33 мм) і висушували на повітрі (такі плівки маркували як RGM-1, RGM-2, RGM-3 і RGM-4, що відповідало масовим долям GO та  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  у композиті). Після висушування отримані плівки легко відділялися від целюлозного фільтру. Плівки піддавали термообробці при  $300^\circ\text{C}$  у вакуумі протягом 5 год. (отримані зразки в подальшому позначали як RGM-1, RGM-2, RGM-3 і RGM-4). У такий же спосіб було виготовлено чисті rGO плівки без додавання  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Товщину плівок, яку вимірювали з використанням мікрометра можна легко регулювати, змінюючи об'єм вихідного розчину. Для подальших досліджень використано плівки товщиною близько 8 мкм.

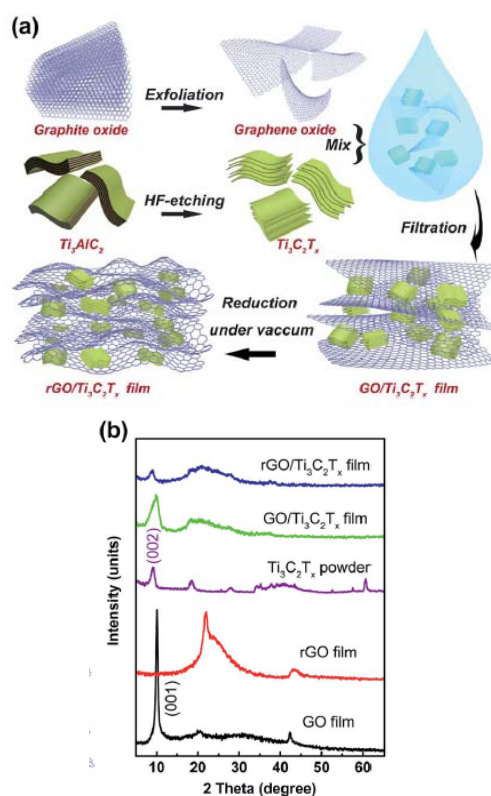


Рис. 4.9. (а) Загальна схема виготовлення  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ; (б) результати порошкової рентгенографії для вихідних порошку  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  та GO, rGO,  $\text{GO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  плівок.

Загальну схему одержання  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  композитних плівок зображено на рис. 4.9а. Слід зазначити, що відновлення GO до форми rGO відбувається у вакуумі при  $300^\circ\text{C}$ , що призводить до остаточної агломерації нанолістів  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і rGO у щільний  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  композит. Перетворення, які відбувалися в процесі отримання композиту на різних стадіях проаналізовано методами РФА, СЕМ та ПЕМ.

Стадії формування  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene досить детально описано вище, а рентгенограми для цього матеріалу є еквівалентними на рис. 4.2с та 4.9б. Слід

також зазначити, що на рентгенограмах плівок GO (рис. 4.9b) спостерігається дуже інтенсивний пік від кристалографічної площини (001) з  $2\theta = 10,1^\circ$ , що є характерним для нанолістів оксиду графіту [423] та засвідчує успішне його отримання. Після термообробки у вакуумі зазначений пік зникає, що пов'язано з відновленням GO до rGO. Рентгенограми для rGO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> по суті є суперпозицією для рентгенограм rGO і Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (рис. 4.9b). Отже у процесі виготовлення rGO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> композитів Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene зберігає свою структуру.

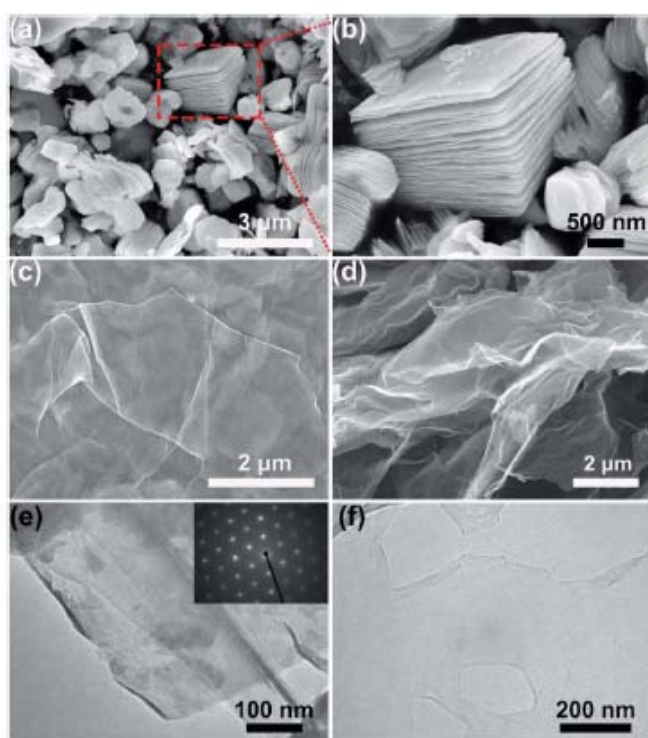


Рис. 4.10. Мікрофотографії СЕМ для нанолістів (а, б) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, (с) GO та (д) rGO; зображення ПЕМ для (е) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (вставка – відповідна електронограма) та (ф) GO нанолістів.

відображається на морфології (рис. 4.10d). Дослідження TEM підтвердили значну площу для GO (рис. 4.10f) і це дозволяє розглядати GO як в'язучий матеріал для Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> наночастинок (схематично зображено на рис. 4.9a).

Поверхні нанолістів Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> та GO містять гідрофільні оксисенові функціональні групи, що дозволяє отримувати їх стабільні водні дисперсії при ультразвуковій обробці та суміщати їх між собою у різних пропорціях (рис. 4.11a).

Мікрофотографії СЕМ для Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene показують утворення типових для таких систем поєднаних нанолістів (рис. 4.10a,b). Після ультразвукової обробки Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> вдається розділити окремі монокристалічні шари, як підтверджує зображення ПЕМ (рис. 4.10e) та результати електронографії (вставка на рис. 4.10e). Для окисленого графіту після обробки ультразвуком мікрофотографії СЕМ показали, що одержані нанолісти GO є відокремленими та мають значно більшу площу у порівнянні з Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (рис. 4.10c). Причому трансформація GO до rGO практично не

Одержана після фільтрації таких систем чорно-коричнева гнучка  $\text{GO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  плівка показана на рис. 4.11а. Після вакуумної термообробки  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  плівка змінює колір на чорно-сірий, однак не втрачає гарної гнучкості (рис. 4.11b). З мікрофотографій СЕМ поперечного перерізу такої плівки видно, що сформувалася пориста ієрархічна архітектура. Пористість збільшується як наслідок видалення функціональних груп при вакуумній термообробці. При цьому порушується тісний контакт між  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  та  $\text{rGO}$  плівками (рис. 4.11d), однак розгалуження  $\text{rGO}$  плівок зв'язало окремі шари  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і поєднало їх окремі частинки (рис. 4.11e). Крім того, пориста архітектура плівок може підвищити бажаний доступ іонів електроліту в електрод.

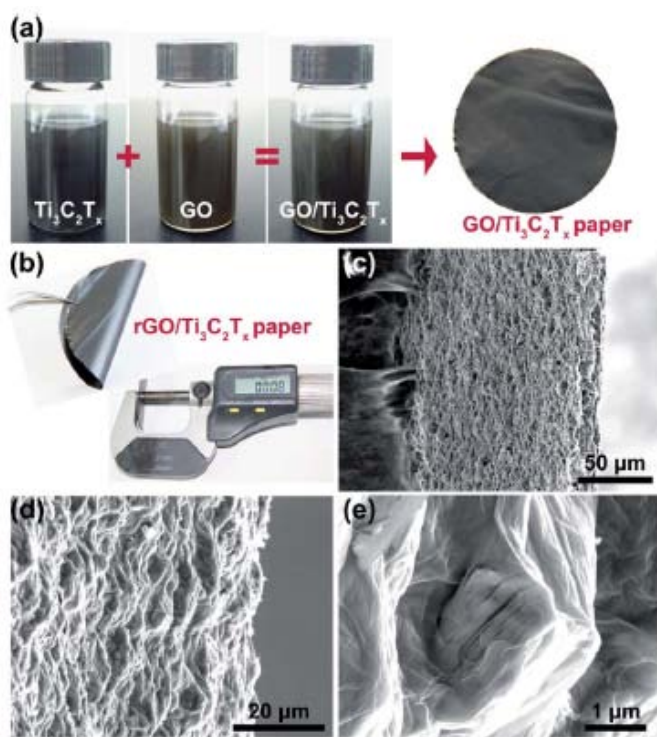


Рис. 4.11. (а) Фотографії водних колоїдних розчинів  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,  $\text{GO}$ ,  $\text{GO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і виготовленої плівки GM-3 діаметром 5 см; (b) вимірювання товщини та гнучкості RGM-3 плівки; (c-e) мікрофотографії СЕМ плівок  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  при різному збільшенні.

Товщину РГМ-3 виміряна мікрометром показала значення 8 мкм (рис. 4.11b), однак мікрофотографії СЕМ показали інший результат (рис. 4.11c). Можливою причиною є губчатий тип структури. Виміри товщини методом оптичної мікроскопії показали значення близько 10 мкм, що гарно узгоджується з результатами мікрометрії. Відповідно, розрахована густина плівки складає близько 0,92 г  $\text{см}^3$  (виходячи з товщини 8 мкм).

Приклад результатів вимірювання площі поверхні отриманих плівок наведено на рис. 4.12. Так для плівок GM-3 і RGM-3 вони становили 129,4 і 269,3  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно, що є одними з найвищих

значень для відомих матеріалів на основі MXene-ів. Збільшення загальної площі поверхні слід пов'язувати з присутністю  $\text{rGO}$ . Для зразка РГМ-3 середній розмір пор



знайдено на рівні близько 3 нм, що повинно забезпечувати гарну доступність іонів електроліту до поверхні та понижувати опір їх переходу.

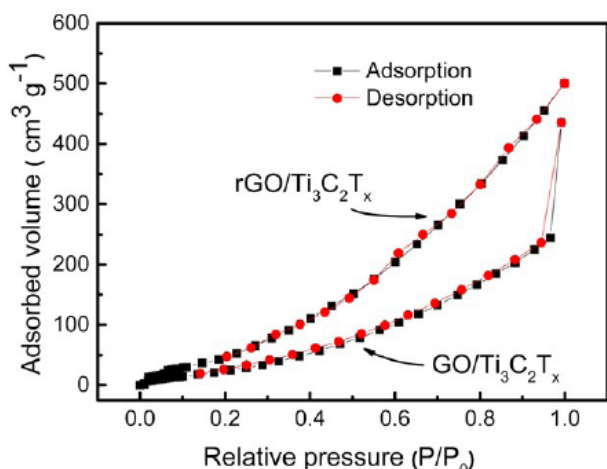


Рис. 4.12. Ізотерми абсорбції-десорбції азоту для GM-3 і RGM-3 плівок.

Приклад результатів вимірювання площі поверхні отриманих плівок наведено на рис. 4.12. Так для плівок GM-3 і RGM-3 вони становили 129,4 і 269,3  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , відповідно, що є одними з найвищих значень для відомих матеріалів на основі MXene-ів. Збільшення загальної площі поверхні слід пов'язувати з присутністю rGO. Для зразка RGM-3 середній розмір пор знайдено на рівні близько 3 нм, що

повинно забезпечувати гарну доступність іонів електроліту до поверхні та понижувати опір їх переходу.

Електрохімічні властивості плівок тестували у водних розчинах 6М КОН за стандартною трьохелектродною схемою, де плівки безпосередньо використовували в якості робочих електродів. Криві CV і GCD плівок  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  представлено на рис. 4.13. Форма профілю CV для всіх зразків є подібною до прямокутника і типова за ємнісною поведінкою до СК, а криві GCD мають практично правильну трикутну форму, демонструючи зворотню інтерпеляцію катіонів в процесі заряду-розряду.

Слід відзначити, що зі збільшенням вмісту rGO в гібридному електроді нанолісти rGO поступово формують агрегати, що ускладнює іонний транспорт. В той же час, нанокристали rGO можуть розділятися частинками MXene-ів. Відповідно, для поліпшення ємнісних характеристик повинно існувати певне оптимальне співвідношення між rGO та MXene, який у нашому випадку реалізується для зразку RGM-3. Цей результат проілюстровано кривими CV на рис. 4.14a,b, з яких видно, що максимальна ємність притаманна саме плівці RGM-3. Графічна залежність обрахованої ємності від щільності струму для електроду RGM-3 наведена на рис. 4.14c. Для цього електроду об'ємна ємність складає  $370 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-3}$  при щільності струму  $0,92 \text{ А} \cdot \text{см}^{-3}$  та зменшується до значення  $206 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-3}$  при струмі  $9,2$

$\text{A} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Як видно з рис. 4.14d, саме плівка RGM-3 демонструє найкращі ємнісні характеристики у порівнянні з іншими виготовленими матеріалами.

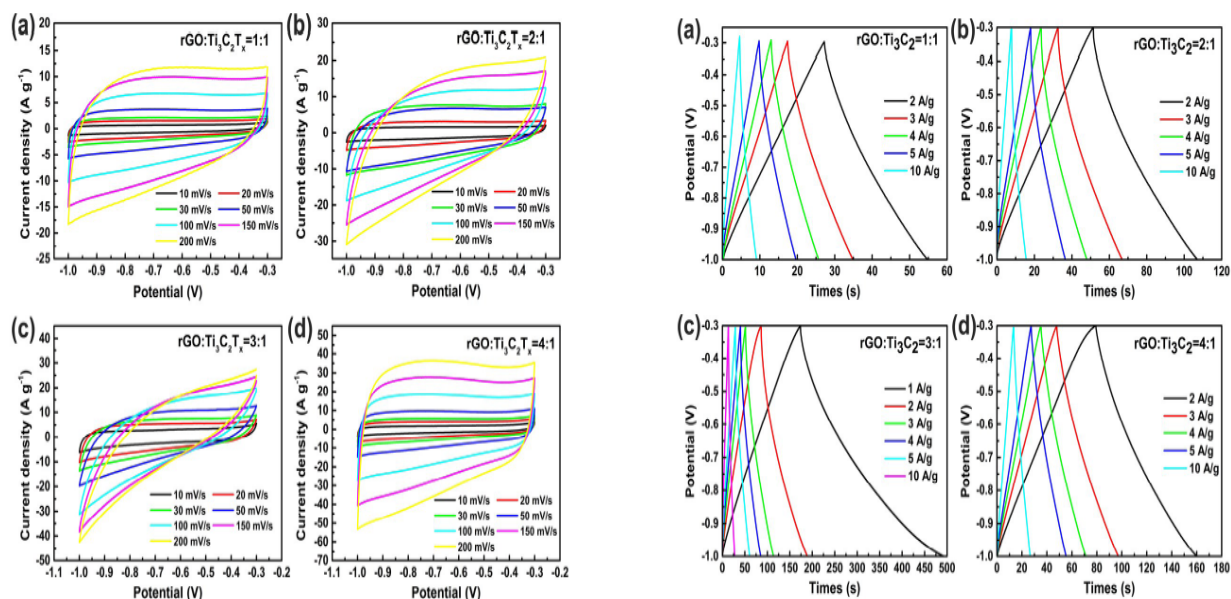


Рис. 4.13. Криві CV і GCD плівок  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  для зразків: (a) RGM-1, (b) RGM-2, (c) RGM-3, (d) RGM-4.

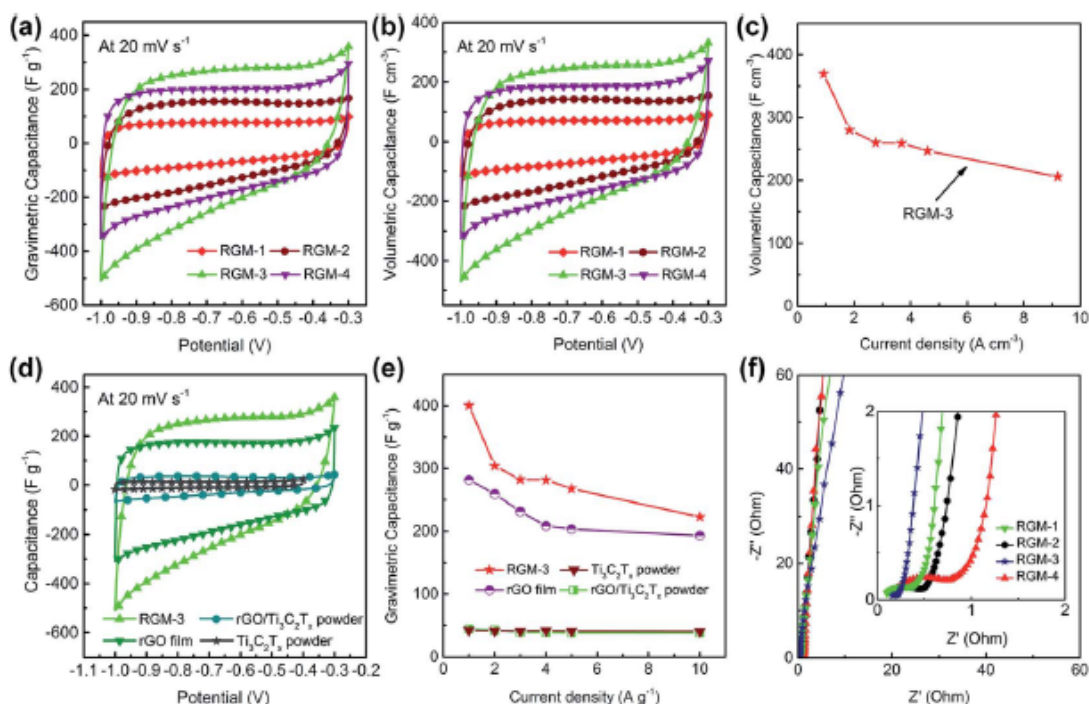


Рис. 4.14 (a,b) Криві CV для RGM-1, RGM-2, RGM-3 і RGM-4 плівок при скануванні  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; (c) площинна ємність електрода RGM-3 при різних щільності струму; (d) CV криві  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і  $\text{rGO}$  плівок, порошку  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і гібридного порошку  $\text{GO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  при скануванні  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; (e) питома ємність зразку RGM-3,  $\text{rGO}$  плівки та порошків  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  при різних щільності струму; (f) графіки Найквіста для плівок  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ .

Поліпшені електрохімічні характеристики RGM-3 ( $405 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ) порівняно з чистою rGO плівкою ( $282 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ) та порошку  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  ( $48 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ) вказує на існування синергії у композиті між rGO та  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , яка може реалізовуватися завдяки наступному: (1) rGO відіграє роль провідної мережі, яка поєднує прошарки  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і його окремі частинки, поліпшуючи загальну електропровідність; (2) частинки  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  перешкоджають агломерації rGO, що є сприятливим для іонного транспорту; (3) відсутність додаткових в'язучих компонентів у гібридній системі rGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  збільшує доступність іонів до електрохімічно-активних центрів та зменшує загальний опір.

Результати вимірювання електрохімічної імпеданс-спектроскопії для rGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  плівок показані на рис. 4.14f. Графіки Найквіста є майже паралельні уявній осі, а опір для усіх плівок є близьким до 0,2 Ом (вставка на рис. 4.14f).

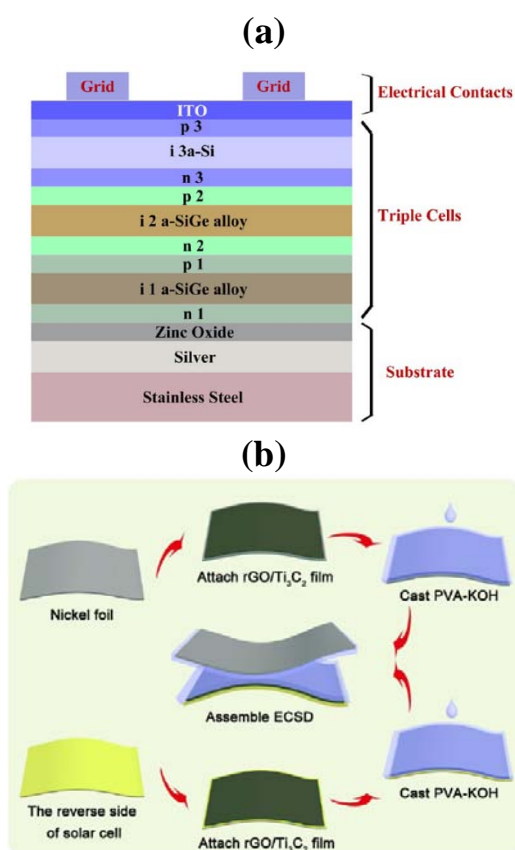


Рис. 4.15. (а) Зображення будови тонко плівочного сонячного елемента та (б) схема збірки ECSD пристрою на його основі.

Поєднання сонячних батарей з накопичувачами енергії на сьогодні вважається перспективним підходом для розширення практичного використання сонячної енергії [424]. Електрична енергія, що виробляється сонячними батареями, може спочатку зберігатися з допомогою енергетичних СК або батарей, а потім використовуватися при недостатньому сонячному світлі. При вдосконаленні портативної електроніки вимоги до подібних пристроїв зростають. Їх компактність та зручність вимагає створення гнучких пристроїв, що не втрачають своїх характеристик при механічних деформаціях. Для виконання таких завдань, ми протестували

працездатність створених  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  плівок як електродів СК у поєднанні з тонкоплівковим фотоелементом.

Розробку інтегрального пристрою (надалі ECSD) проводили на основі комерційного тонкоплівкового фотоелементу товщиною 100 мкм (рис. 4.15a). Загальну схему монтажу пристрою ілюструє рис. 4.15b. В якості електроліту (який одночасно слугував також сепаратором) було використано PVA-KOH гель, виготовлення якого описано вище. Плівки  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  запресовували безпосередньо на нержавіючу сталь сонячного елементу та спінений нікель (NF попередньо запресовували у тонку фольгу) з використанням прошарку допоміжного в'язучого реагенту (суміш ацетиленової сажі і полівінілденфторид). Після чого просочували гелем електроліту та після випаровування надлишку води, двошарові електроди були зібрані разом під тиском для виготовлення твердотілого пристрою ECSD-I. У такий же спосіб, виготовляли пристрій ECSD-II, з тією різницею, що ще один шар  $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  плівки на NF з прошарком електроліту було напресовано.

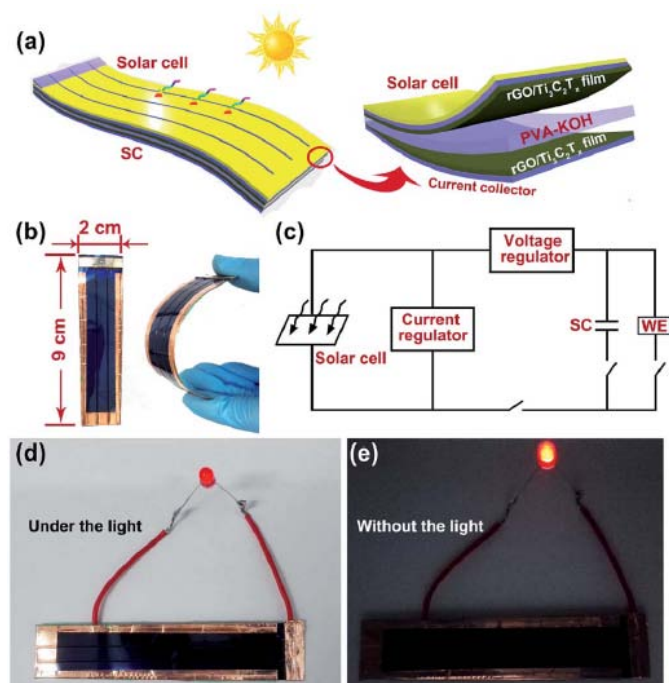


Рис. 4.16. (a) Схема, що ілюструє гнучкий інтегральний ECSD пристрій; (b) фотографії ECSD пристрою;

(c) схема підключення робочого ланцюга для ECSD; (d і e) фотодіоди, для яких джерелом живлення є ECSD з трьома вмонтованими СК.

Таким чином, гнучкий тонко плівковий фотоелемент з потенціалом відкритого ланцюга 2,5 В (при освітлені) було інтегровано з гнучким напівпровідниковим СК методом спів-катада для поєднання генератора енергії та її накопичувача в межах одного пристрою (рис. 4.16a). Фотографії інтегрованого пристрою ECSD та його гнучкість показано на рис. 4.16b. Для більш ефективного використання виготовлених

пристроїв перетворення і збереження енергії для них була створена робоча схема управління, яка включала регулятори струму і напруги (рис. 4.16с). Монтаж пристрою не погіршив вихідних робочих характеристик тонко-плівкової сонячної батареї, робоча напруга якої підтримується на рівні близько 2,2 В. Приклад роботи пристрою ECSD з трьома СК наведено на рис. 4.16d,e: при освітленні тонкоплівковий фотоелемент є джерелом живлення червоного світло діода (рис. 4.16d), а у темряві роботу світло діода забезпечують СК (рис. 4.16e).

Результати вимірювань електрохімічної характеристики ECSD-I наведено на рис. 4.17. Криві CV зібраних СК мають форму прямокутника у вікні робочого потенціалу 0-0,7 В при швидкості сканування від 10 до 150 мВ·с<sup>-1</sup> (рис. 4.17a), а криві зарядки та розрядки є практично симетричні і демонструючи гарні ємнісні характеристики (рис. 4.17b). СК виготовлені на основі RGM-3 плівки володіють питомою ємністю 148,5 Ф·г<sup>-1</sup> і об'ємною ємністю 135,7 Ф·см<sup>-3</sup> при щільності струму 0,2 А·г<sup>-1</sup> на основі маси одного електрода.

Також проведені вимірювання електрохімічної імпеданс спектроскопії для всього пристрою (рис. 4.17с). На графіку Найквіста спостерігалися пряма в низькочастотній області і невелике півколо в високочастотній. Півколу відповідає опір перенесення заряду ( $R_{ct}$ ) між електродом і електролітом, що обмежує перенесення заряду. Значення  $R_{ct}$  склало близько 0,35 Ом. Низькочастотна пряма лінія (пов'язана з імпедансом Варбурга) засвідчує низький дифузійний опір.

Також було оцінено електрохімічні характеристики СК при різних кутах вигину. Згідно кривим CV (рис. 4.17d) ніяких очевидних змін інтегрованої зони кривих CV не спостерігалися в залежності від кута вигину, що засвідчує чудову гнучкість пристроїв. Результати тесту на стійкість при циклюванні зарядка-розрядка наведено на рис. 4.17e. Ємність симетричного пристрою залишилася майже на рівні 100% від початкового значення навіть після 10000 циклів при щільності струму 5 А·г<sup>-1</sup>, а останні п'ять циклів так і залишаються симетричними (вставка на рис. 4.17e).

Треба відзначити, що зібрані пристрої демонструють високу об'ємною енергію 63 і 30 мВт·год·см<sup>-3</sup> при щільності потужностей 67 і 2786 мВт·см<sup>-3</sup>, відповідно. Порівняння характеристик зібраних СК з низкою інших подібних



симетричних СК представлено на графіку Регона (рис. 4.17f), з якого видно, що виготовлені СК мають суттєво поліпшені електрохімічні властивості.

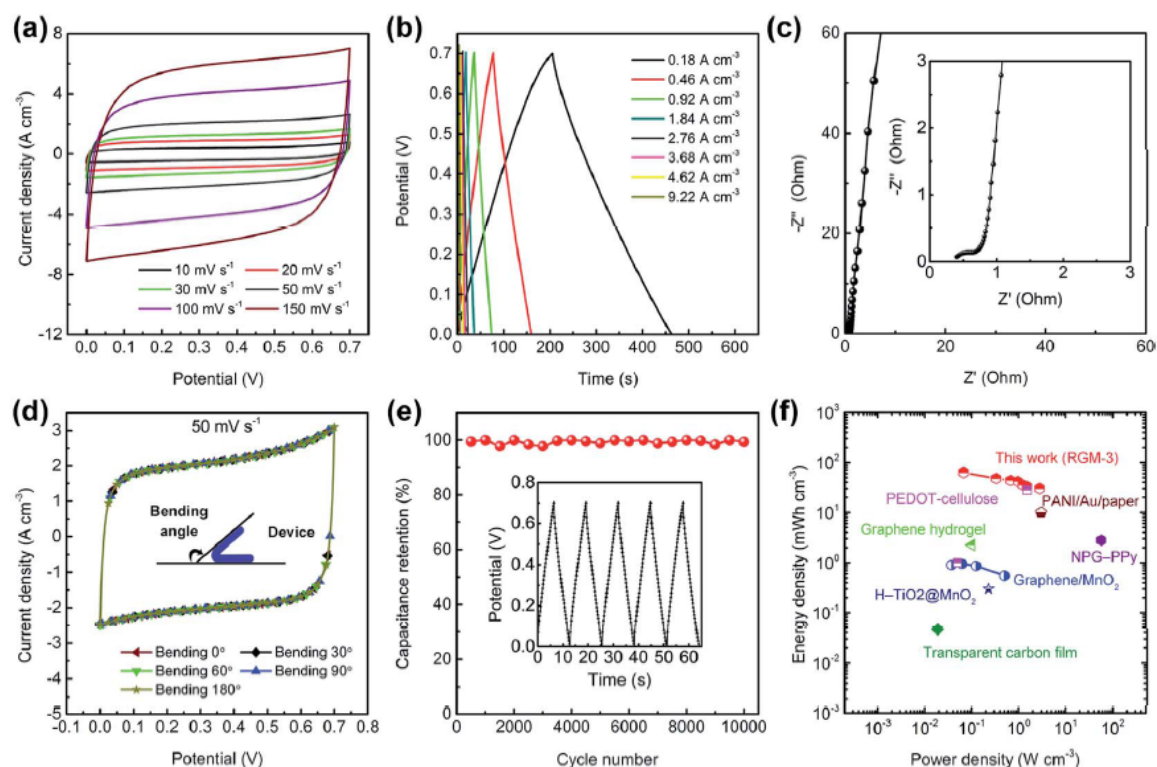


Рис. 4.17. Електрохімічне тестування твердотілого СК на основі плівок  $rGO/Ti_3C_2T_x$ : (a і b) криві CV і GCD при різних швидкостях сканування і щільності струму, відповідно; (c) графік Найквіста при використанні PVA-КОН гель-електроліту; (d) криві CV при різних кутах згину пристрою, сканування  $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; (e) тест циклічної стабільності зарядка-розрядка при щільності струму  $5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  (вставка: криві GCD останніх 5 циклів зарядка-розрядка); (f) графік Регона для СК на основі  $rGO/Ti_3C_2T_x$  у порівнянні з іншими твердо-тільними СК.

Слід зазначити, що для функціонування пристроїв ECSD-I та ECSD-II необхідними є додаткові електронні схеми-перетворювачі, так як у сонячного елементу і СК різні вікна потенціалу. Тому відповідні схеми були поєднані з зібраними пристроями, як це схематично показано на рис. 4.18a,d. Під дією світла тонко плівкові сонячні елементи служать джерелом живлення для зарядки СК і робочої електроніки (рис. 4.18a,d). Без освітлення заряджені СК у тому числі забезпечують роботу електроніки (рис. 4.18b,e). Відповідні криві зарядки та розрядки змонтованих пристроїв наведено на рис. 4.18c,f.

Випробовування циклічної зарядки-розрядки пристрою ECSD-I при його згинанні на  $90^\circ$  показали збереження початкових характеристик на рівні 91% після

1000 циклів, що засвідчує його хорошу механічну стабільність. Також продуктивність пристрою ECSD-I тестували в залежності від часу освітлення. Після роботи протягом 108 год. ємність ECSD-I залишалася на рівні близько 98,6% від початкової, що відповідало більш ніж 20000 разів стабільної зарядки-розрядки. Таким чином, запропоновані пристрої мають значний потенціал до практичного використання для автономних електронних систем.

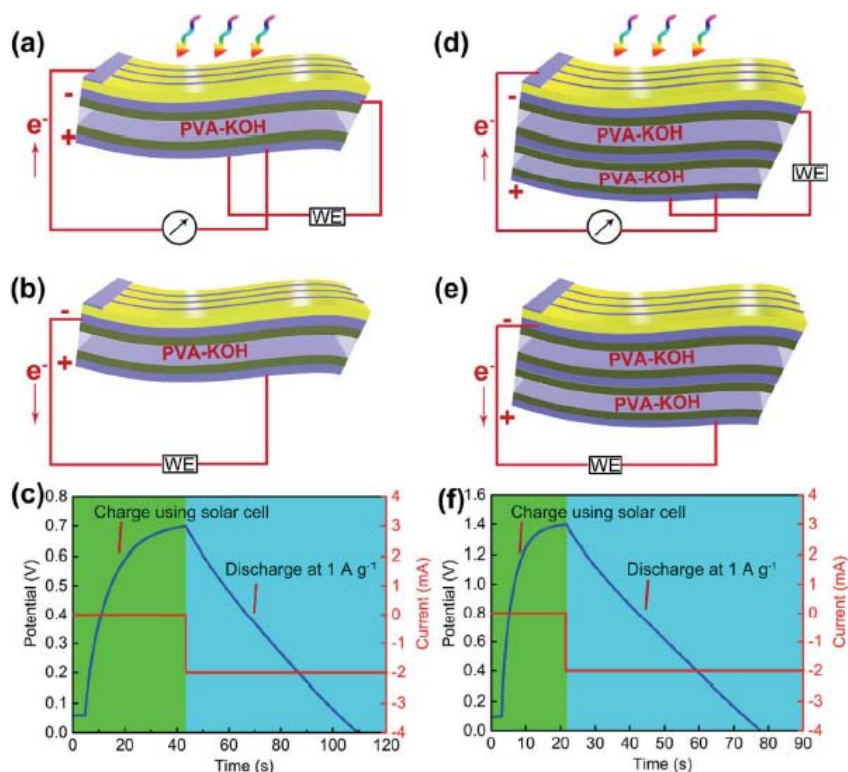


Рис. 4.18. (a і b) Схематичні роботи з'єднання ланцюга пристрою ECSD-I з та без освітлення; (c) крива зарядки СК від сонячного елементу і крива розрядки при щільності струму  $1 \text{ A g}^{-1}$  для пристрою ECSD-I; (d і e) схематичні роботи з'єднання ланцюга пристрою ECSD-II з та без освітлення; (f) крива зарядки двох послідовно з'єднаних СК від сонячного елементу і крива розрядки при щільності струму  $1 \text{ A g}^{-1}$  для пристрою ECSD-II.

#### 4.3. Висновки до розділу 4

1. На основі запропонованого MEPD методу, розроблена загальна проста стратегія для підготовки електродів суперконденсаторів на основі  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene-ів. Методика дозволяє отримувати стабільні колоїдні розчини MXene-ів в органічних розчинниках, які використовуються для нанесення плівок MXene-ів у вигляді нанопластівців на струмопровідні поверхні, у тому числі складної форми. При

цьому можливо регулювати масу завантаженої  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  плівки на електрод при мінімальній агломерації MXene-ів.

2. Використання MEPD шляхом виготовлення електродів для СК на основі 2D наноформ  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  дозволив підвищити електричну провідність електродів і покращити доступність електроліту до електрохімічно-активного матеріалу. Отримані плівки MXene-ів продемонстрували високу стійкість до механічних деформацій, що дозволило створити на їх основі гнучкі твердотільні СК, які зберігають свої властивості при механічних вигинах, що може практично бути використано в портативній електроніці. Зібрані суперконденсатори на основі таких електродів демонструють високу ємність та здатність до її утримання на рівні 100% протягом довгострокового циклювання зарядка-розрядка (не менше 10000 циклів).

3. Запропоновано оригінальні композити  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene-ів та rGO і розроблено підходи до одержання цих композитів у вигляді тонких плівок. Показано, що поєднання двох 2D наноструктур у rGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  композити у певних пропорціях дозволяє поліпшити низку електрохімічних характеристик плівок для їх використання у якості електродів СК. Виявлено існування синергії у композиті між rGO та  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , яка реалізується завдяки наступному: rGO відіграє роль провідної мережі, яка поєднує прошарки  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  і його окремі частинки, поліпшуючи загальну електропровідність електрода; частинки  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  перешкоджають агломерації rGO нанолістів, що сприяє іонному транспорту; відсутність додаткових в'язучих компонентів у гібридній системі rGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  збільшує доступність іонів до електрохімічно-активних центрів та зменшує загальний опір.

4. Створені на основі rGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  плоскі та гнучкі суперконденсатори мають високу стабільну специфічну ємність та не втрачають своїх характеристик при механічних деформаціях (СК визначаються об'ємною енергією 63 і 30  $\text{мВт}\cdot\text{год}\cdot\text{см}^{-3}$  при щільності потужностей 67 і 2786  $\text{мВт}\cdot\text{см}^{-3}$ , відповідно). Вдале поєднання гнучких суперконденсаторів та сонячних елементів дозволило розробити ефективні та стабільні пристрої живлення (для СК зберігається більше 98% після 20000 циклів зарядка-розрядка) для автономних електронних систем зі значним потенціалом до практичного впровадження.



## РОЗДІЛ 5

### ОКСИДНІ НАНОСТРУКТУРИ ТА КОМПОЗИТИ ДЛЯ ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

На сьогодні вважається, що підвищити щільність енергії для СК можливо завдяки збільшенню вікна робочої напруги шляхом проектування асиметричних суперконденсаторів (АСК). Пропонується використовувати електродні матеріали (оксиди, гідроксиди, сульфідні чи інші сполуки полівалентних металів, струмопровідні полімери та ін.) для підвищення специфічної ємності таких АСК. Основними кандидатами на роль активного електродного матеріалу у АСК є сполуки перехідних *d*-металів (феруму, мангану, кобальту, нікелю), що обумовлено можливістю отримання різних валентних станів для цих металів. В той же час, висока електрохімічна продуктивність для таких сполук можлива лише при значній площі їх поверхні з одночасним забезпеченням ефективного переносу носіїв струму між активною речовиною та струмоприймачем. Для вирішення цих питань у роботі було застосовано два підходи: безпосереднє отримання наноструктур оксидів *d*-металів на поверхні колектора струму та створення композитів нанорозмірних частинок оксидів з високо провідними матеріалами. Результати цих розробок представлено у цьому підрозділі, а також описано у наших роботах [425-428].

#### 5.1. Наноструктурувані оксиди мангану та мангану-нікелю на струмопровідних підкладках та асиметричні суперконденсатори на їх основі

Відомо, що оксид мангану  $\text{MnO}_2$  має значну природну розповсюдженість, невисоку вартість, є відносно екологічно безпечним та має високу теоретичну питому ємність, що приваблює для його практичного використання в АСК [429]. Саме тому дана сполука була обрана для проведення поточного дослідження.

Нанорозмірну форму  $\delta\text{-MnO}_2$  було одержано безпосереднім нарощуванням за різних температур (30-50°C) пористих наночастин оксиду на NF за наведеною нижче методикою. В типовому експерименті 0,49 гр. ацетату мангану ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) і 1,492 гр. ЕДТА розчиняли в 50 мл дейонізованої води при 30°C та енергійному

перемішуванні до утворення прозорого розчину. Очищену підкладку спіненого нікелю занурювали в реакційний розчин та по краплях додавали 50 мл 0,25 М розчину гідроксиду натрію. Після чого знову по краплям додавали 50 мл водного розчину, що містить 1,6 г персульфату калію ( $K_2S_2O_8$ ). Отриману суміш залишали при 30°C відстоюватися протягом 12 год., що призводило до виникнення на поверхні NF покриття з наночастин  $MnO_2$ . Отриманий електрод поміщали в ультразвукову баню та піддавали дії ультразвуку у воді протягом 15 хвилин для видалення нещільно закріпленого на поверхні осаду. Після чого промивали дистильованою водою і висушували на повітрі при 80°C протягом 12 год. Серія електродів (надалі MnNF електроди) була виготовлена шляхом варіювання температурного режиму синтезу при 30, 40, і 50°C, що відповідали маркуванню MnNF-30, MnNF-40 і MnNF-50. Типова процедура виготовлення MnNF-30 електрода схематично показана на рис. 5.1.

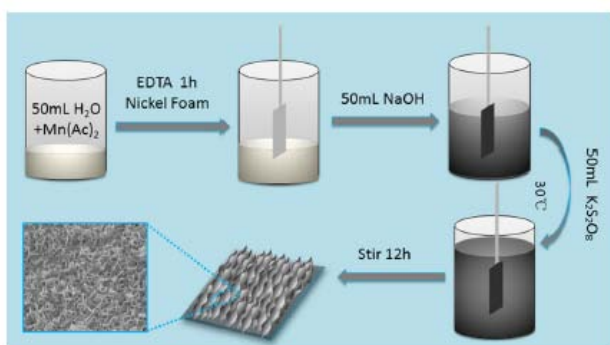


Рис. 5.1. Типова схема виготовлення MnNF електродів (на прикладі MnNF-30 електроду).

Фотографії спіненого нікелю до і після нанесення покриття показані на рис. 5.2а. Видно, що проведення реакції при різних температурах призводить до помітної зміни кольору, що також пов'язано зі змінами в мікроструктурі. Безпосередньо після осадження наночастин  $\delta$ - $MnO_2$  колір NF, змінюється від сірого до темно-коричневого. Після ультразвукової

обробки, забарвлення MnNF переходить в червоно-коричнє, світло-коричнє і сіре для зразків виготовлених при 30, 40 і 50°C, відповідно. На рис. 5.2b показано СЕМ зображення вихідного NF електроду. Пористий каркас нікелевої піни забезпечує ефективні канали доступу електроліту для іонного транспорту і скорочує шлях дифузії іонів. При проведенні реакції при 50°C (рис. 5.2c) покриття  $\delta$ - $MnO_2$  є неоднорідним і може бути охарактеризоване як острівне. При зниженні температури нанесення до 40°C також формуються нерегулярна структура з утворенням скупчень пелюстко-подібних утворень (рис. 5.2d). Перебудова мікроструктури  $\delta$ - $MnO_2$

відбувається по мірі зниження температури осадження. Так для зразку MnNF-30 покриття вже стає однорідним з високорозвиненою поверхнею і пористою структурою (рис. 5.2f,e), що є сприятливими факторами для підвищення ємнісних характеристики та транспортування електронів між покриттям і струмоприймачем.

Для більш детального виявлення факторів, які впливають на формування мікроструктури було досліджено вплив на морфологію тривалості осадження. Зображення СЕМ для зразку MnNF-30 в залежності від часу реакції наведено на рис. 5.3. На початковому етапі (рис. 5.3a, 30 хв. осадження) утворюється велика кількість кластерів  $\delta\text{-MnO}_2$  у вигляді переплетених пелюсток, що рівномірно розподілені на поверхні NF (колір електрода змінюється від сірого до світло-коричневого, вставка на рис. 5.3a). Збільшення часу реакції до 1 год. призводить до поступового зростання та зрощування між собою первинних утворень (рис. 5.3b). Цей процес з часом прогресує (рис. 5.3c) і вже через 12 год., як результат, покриття з нанолістів стає повністю щільним та рівномірним (рис. 5.3d). По суті, зрощення призводить до утворення суцільної 3D-наноструктури на поверхні NF.

За результатами РФА, одержані покриття належать до  $\delta\text{-MnO}_2$  – дифракційні піки співпадають зі стандартною рентгенограмою цієї сполуки (JCPDS № 80-1098), за виключенням піків, отриманих від металічного нікелю підкладки (приклад РФА наведено на рис. 5.4.). Слід зазначити, що піки від  $\delta\text{-MnO}_2$  є суттєво уширеними (дивись вставку на рис. 5.4.), що свідчить на користь низькокристалічної природи покриття.

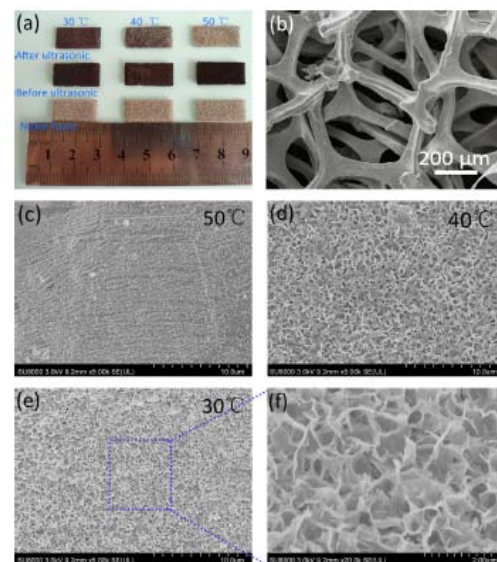


Рис. 5.2. (a) Фотографії MnNF електродів, отриманих за різних температур; мікрофотографія СЕМ для: (b) чистого NF; СЕМ зображення нанолістів  $\delta\text{-MnO}_2$ , що одержані за різних температур: (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C, (f) збільшене зображення СЕМ для останнього зразку.

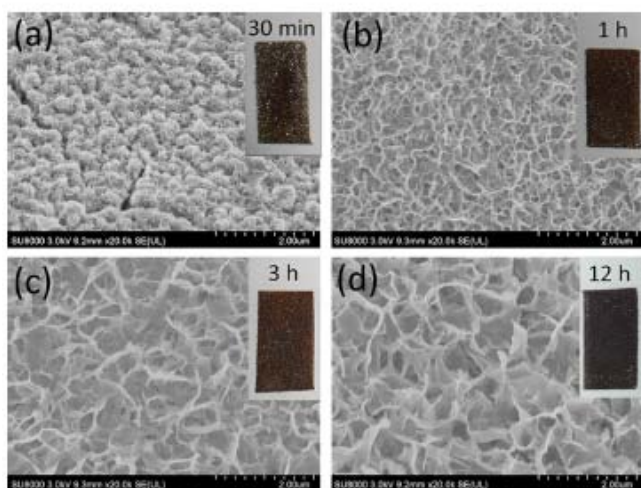


Рис. 5.3. Структурні зміни (за результатами СЕМ досліджень) у морфології  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> для MnNF-30 в залежності від часу реакції: (а) 30 хв., (b) 1 год., (с) 3 год., (d) 12 год. Вставки: фотознімки відповідних електродів.

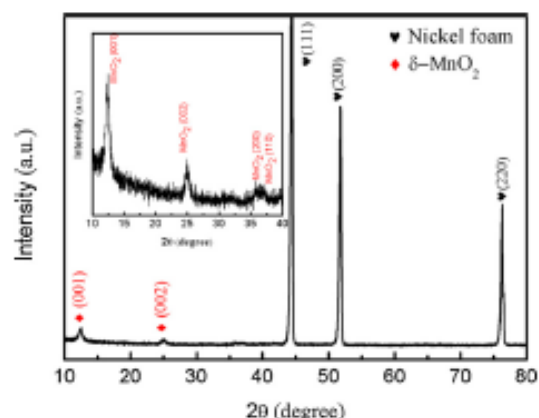


Рис. 5.4. Результат РФА для електроду MnNF-30м (вставка: ділянка дифрактограми для кутового діапазону  $2\theta$  від 10 до 40°).

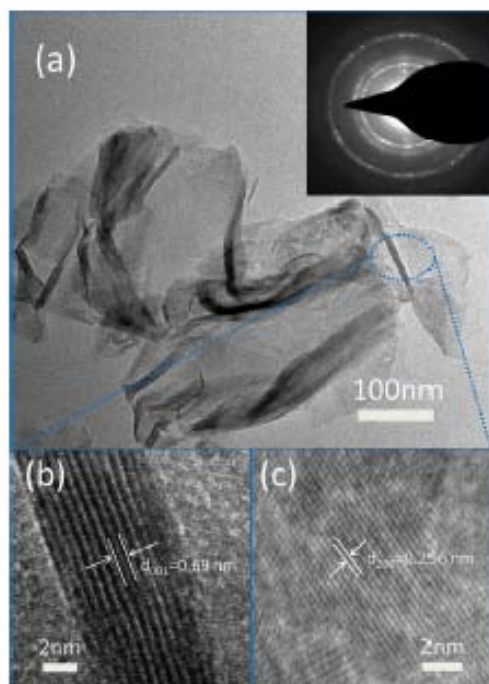


Рис. 5.5. (а) Зображення ПЕМ для покриття  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (вставка – результати дифракції електронів); (b,c) фотографії ПЕМ високої роздільної здатності для зразку MNF-30.

Нанокристали  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (після їх вилучення з поверхні електроду) також були охарактеризовані методом ПЕМ. Як видно з рис. 5.5а нанолістки  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> демонструють гнучку пелюстко-подібну морфологію. Чітко визначені кільця в електронно-дифракційній картини (вставка на рис. 5.5а) вказують на полікристалічний характер отриманих нанолістів. Зображення ПЕМ високої роздільної здатності для  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (рис. 5.5b,c) виявили періодичні відстані у ґратці 0,69 нм і 0,256 нм, близькі до відстані 7,0 Å (0 0 1) і 2,52 Å (2 0 0), відповідно до JCPDS № 80-1098. Отже результати ПЕМ добре корелюють з висновками РФА.

Поверхневий склад покриття для MNF-30 також охарактеризовано методом РФЕС (рис. 5.6). У спектрах РФЕС (рис. 5.6a) присутні піки Mn і O та відсутні від Ni, що засвідчує високу щільність покриття  $\text{MnO}_2$  поверхні електрода. У спектрі Mn 2p (рис. 5.6b) наявні піки від енергетичних станів  $2p_{3/2}$  і  $2p_{1/2}$  при значеннях 642,1 і 653,8 еВ, відповідно, з енергетичним зазором 11,7 еВ, що вказує на наявність значної кількості чотирьохвалентного мангану [430]. Однак ступінь окислення мангану більш точно може бути визначена за спектрами Mn 3s і O 1s [431]. Як показано на рис. 5.6c, пік від Mn 3s показує пікове розщеплення приблизно на 4,95 еВ. Згідно з приблизним лінійним відношенню між відстанню розщеплення і положенням [432], середній ступінь окислення Mn в отриманому зразку становить 3,88. Спектр O 1s (рис. 5.6d) містить три типи оксигенових зв'язків, що відповідають молекулам води (H-O-H) при 532,4 еВ, гідроксид ним групам (Mn-O-H) при 531,2 еВ та зв'язкам Mn-O-Mn при 529,5 еВ [434]. Таким чином, середня ступінь окислення у MNF-30 електроді може бути отримана шляхом обчислення площі піків, пов'язаних з Mn-O-Mn та Mn-O-H у відповідності до виразу [434]:

$$\text{Ox. State} = [\text{IV} \cdot (S_{\text{Mn-O-Mn}} - (S_{\text{Mn-O-H}}) + \text{III} \cdot S_{\text{Mn-O-Mn}}] / S_{\text{Mn-O-}}, \quad (5.1)$$

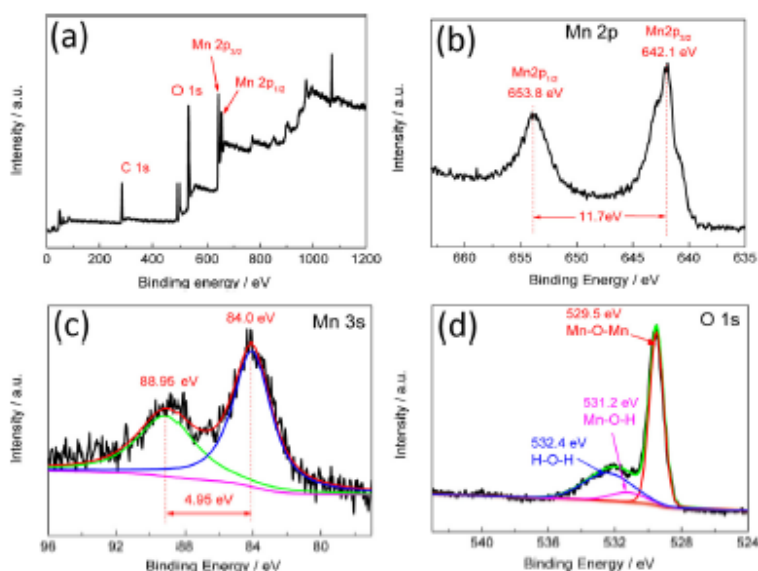


Рис. 5.6. (a) Результати РФЕС для MNF-30 електроду та спектри високої роздільної здатності для: (b) Mn 2p, (c) Mn 3s, (d) O 1s.

де  $S$  – площа піку від різних компонентів спектру O 1s. Проведений розрахунок показує, що ступінь окиснення мангану в MNF-30 складає 3,85, що збігається з даними отриманими зі спектру Mn 3s. Наявність одночасно (III)- і (IV)-валентного мангану є сприятливим фактором для формування значної кількості йонних дефектів, що, в свою

чергу, повинно сприяти швидкому процесу зарядка-розрядка.



Для одержаних електродів електрохімічні дослідження проводили за трьохелектродною схемою за стандартними алгоритмами обробки отриманих даних (розділ 2). Як електроліт використано 1 М водному розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 5.7 наведені результати вимірів CV електродів в межах напруг від 0,1 до 0,8 В при різних швидкостях сканування. З наведених даних видно, що криві CV для електродів MnNF-30 і MnNF-40 мають прямокутну дзеркальну форму (рис. 5.7a,b), що вказує на оборотність електрохімічних процесів. Натомість, для MnNF-50 електрод (рис. 5.7c) CV не відповідає формі характерній для ідеального конденсатора, так як на NF присутні лише острівкові фрагменти  $\delta\text{-MnO}_2$ . Також наявний пік близько 0,5 В, який може бути віднесений до наступної електрохімічної реакції:

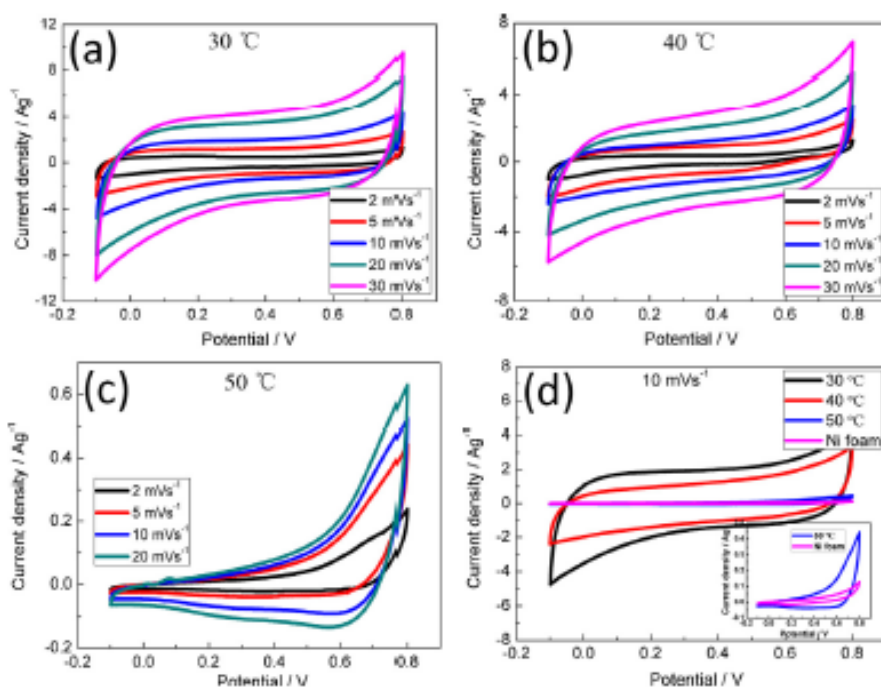


Рис. 5.7. CV криві для (a) MnNF-30, (b) MnNF-40, (c) MnNF-50 електродів при різних швидкостях сканування; (d) CV криві для MnNF-30, MnNF-40, MnNF-50 і спіненого нікелю при швидкості сканування  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Питома ємність електродів поступово зменшується при високих швидкостях розгортки, що пов'язано із обмеженістю швидкості дифузії йонів електроліту до внутрішніх поверхонь електродів, а отже задіяною є лише зовнішня активна поверхня. На рис. 5.7d порівняно результати CV трьох електродів і підкладки з NF

при швидкості сканування  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Для чистого електрода і зразку MnNF-50 значення ємності дуже незначні, що може бути пов'язано з низькою адгезією для MnNF-50 електрода як фактором негативного впливу на ємнісні показники. Електроди MnNF-30 і MnNF-40 показують подібні прямокутні ділянки на кривих CV. Однак інтегрована область CV для MnNF-30 електрода значно більша, що вказує на вищу пористість структури. Вставка на рис. 5.7d підсумовують результат вимірювань для MnNF-50 і NF. Очевидно, що ці криві демонструють однакову форму і незначну площу. Це засвідчує, що площа  $\delta\text{-MnO}_2$  покриття у випадку MnNF-50 дуже незначна. Більш того, внесок ємності зі спіненого нікелю є настільки незначним, що їм можна знехтувати.

На наступному етапі проводили вимірювання гальваностатичного заряду-розряду для отриманих електродів. Результати цих вимірювань при щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  наведено на рис. 5.8а. Обрахована питома ємність MnNF-30, MnNF-40 і MnNF-50 електродів відповідно склала 325, 167 і  $4 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ . Очевидно, що з підвищенням температури реакції питома ємність  $\delta\text{-MnO}_2$  електрода зменшується. На основі отриманих результатів, MnNF-30 і MnNF-40 були відібрані для подальшого потенціалодинамічного циклування заряд-розряд при різних густинах струму. Результати цих вимірювань наведено на рис. 5.8b-с. Отримані криві заряду-розряду мають типову трикутну форму і є майже симетричними. Час заряд-розряд поступово збільшується зі зменшенням щільності струму. Питома ємність MnNF-30 електрода складає 325, 283, 255, 236 та  $220 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  при щільності струму 1, 2, 3, 4 і  $5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно. Ці значення вище, ніж у випадку MnNF-40 і MnNF-50. Зміни питомої ємності для MnNF-30 і MnNF-40 електродів в діапазоні щільності струму від 1 до  $5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  показані на рис. 5.8d. Питома ємність всіх зразків поступово зменшується зі збільшенням щільності струму. При низькій щільності струму іони електроліту встигають дифундувати до всіх ділянок поверхні, що призводило до повноти реакції. Однак при високій щільності струму для зберігання заряду може використовуватися тільки зовнішня активна поверхня. Ємність MnNF-30 і MnNF-40 електрод може зберегти 67,6% від їх вихідних значень при зростанні щільності струму від 1 до  $5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ .

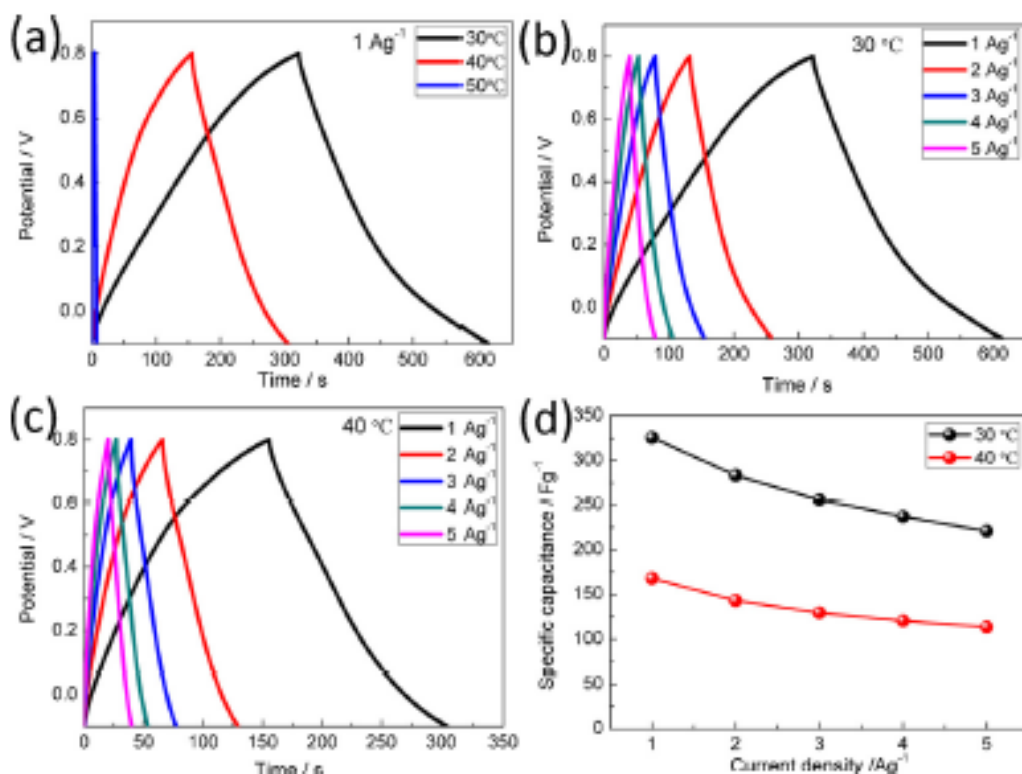


Рис. 5.8. Криві зарядка-розрядка для: (a) MnNF-30, MnNF-40 і MnNF-50 електродів при щільності струму  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (b) MnNF-30 і (c) MnNF-40 електродів при різних щільностях струму; (d) зміна питомої ємності для MnNF-30 і MnNF-40 при різній щільності струму.

Результати вимірювань імпеданс-спектроскопії (EIS) для MnNF-30 електрода наведено на рис. 5.9а. Графік імпедансу складається з півкола в області високих і середніх частот, що виникає в процесі поверхневих хімічних реакцій, тоді як лінійна залежність при низьких частотах зумовлена дифузією іонів в матеріалі електрода. Підібрана еквівалентна схема імпедансу показана на вставці рис. 5.9а. Точка перетину профілю у високочастотній області з віссю  $X$  відповідає еквівалентному послідовному опору ( $R_s$  – включає внутрішній опір електрода, опір електроліту та контактний опір між електродом і струмоприймачем). Діаметр півкола відповідає опору перенесення заряду ( $R_{ct}$ ), викликаному окисно-відновними реакціями і EDLC ( $C_{dl}$ ) на межі розділу електрод/електроліт. Опір Варбурга ( $Z_w$ ), частини графіка Найквіста з нахилом близько  $45^\circ$ , є результатом частотної залежності дифузії-переносу іонів в електроліті до електрода, а CPE є постійним елементом фазового кута, що належать до  $Z_w$ . Обрахунок еквівалентного ланцюга показав, що значення



$R_s$  для MnNF-30 електрода складає 0,36 Ом. Це вказує на високу електропровідність електрода та існування хорошого міжфазного контакту між  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> нанолістами і NF. Більш того,  $R_{ct} = 1,7$  Ом, тобто  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> нанолісти зменшують опір перенесення заряду і забезпечують швидку дифузію іонів.

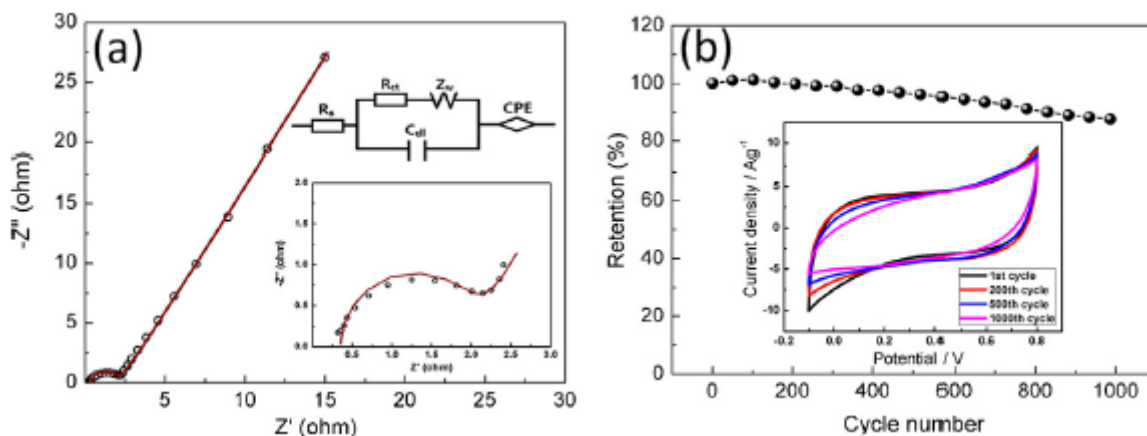


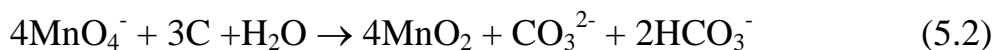
Рис. 5.9. (а) Ділянка Найквіста для MnNF-30 електрода (вставка: графіки сигналу Найквіста для високочастотної ділянки і відповідна еквівалентна схема для спектру імпедансу); (б) час життя циклу для MnNF-30 електроду при швидкості розгортки 30 мВ·с<sup>-1</sup> (Вставка: криві CV для різних циклів).

Довготривалі випробовування зарядка-розрядка для електрода MnNF-30 проводили шляхом запису CV для вікна напруг від 0,1 до 0,8 В при швидкості розгортки 30 мВ·с<sup>-1</sup> для 1000 циклів. На рис. 5.9b наведено одержаний коефіцієнт утримання ємності як функцію від номера циклу. Питома ємність MnNF-30 електрода залишається практично незмінною протягом перших 200 циклів і надалі поступово знижується. Після 1000 циклів ємність утримується на рівні 86% від початкової та, відповідно, демонструє хорошу стабільність відносно циклювання. Криві CV мають ідеально-прямокутну форму без очевидних окисно-відновних піків (вставка на рис. 5.9b) і хорошу електрохімічну реверсивність, що є ідеальною поведінкою для електрода СК. Поступове падіння ємності електрода MnNF-30 слід пов'язувати з втратою електродом активної речовини, що викликано її частковим розчиненням і відлущуванням під час процесу заряд-розряд. Простота виготовлення і незначна собівартість для MnNF електродів у поєднанні з їх електрохімічними властивостями вказують на значну перспективу практичного застосування описаних електродів для АСК.

Для отримання іншого наноструктурованого композитного покриття типу  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  також було використано NF підкладку. Попередньо поверхню NF було вкрито струмопровідним композитом на основі сажі (NF/AB підкладки) з метою збільшення адгезії струмоприймача та появи на його поверхні реакційних центрів для формування наноструктури.

Для цього змішували 0,4 г ацетиленової сажі з 0,2 г PVDF і отриману суміш додавали при швидкому перемішуванні (700 об/хв.) до 11,4 г NMP. Після 12 год. перемішування одержано однорідну суспензію PVDF/AB. Очищену NF поміщали в суспензію, виймали та висушували при  $120^\circ\text{C}$  у вакуумній сушильній шафі протягом 30 хв. Отримані NF/AB електроди використовували для подальшої роботи.

Гібридні нанокompозити  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  на NF/AB підкладці (надалі MN-NF/AB) отримані в умовах гідротермальної взаємодії. Типовий процес відповідав наступному прикладу: 0,1 г  $\text{KMnO}_4$  і 0,05 г сульфату нікелю розчиняли в 40 мл деіонізованої води при перемішуванні за 30 хв. Розчин переносили у тefлоновий стакан на 50 мл автоклаву, куди також поміщали підготовлену пластину NF/AB і залишали на 1 год. Потім автоклав нагрівали до  $150^\circ\text{C}$  протягом 1 год. і після його охолодження було отримано композити MN-NF/AB. Реакції хімічних перетворень відображають схематичні рівняння:



Одержані зразки електродів промивали водою з ультразвуковою очисткою і висушували при  $60^\circ\text{C}$  протягом 12 год. Остаточна маса завантаження композиту  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  на електрод становила близько  $10 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Для порівняння у синтезах також використані чисті електроди NF (приготування MN-NF проводили за аналогічними методиками), а також виготовлено низку інших зразків: M-NF/AB і M-NF (чиста підкладка NF) – синтез проведено у відсутності іонів нікелю; MN-NF/AB-2 і MN-NF/AB-7 – зразки відповідали умовам синтезу, де сульфат нікелю був доданий у кількостях 0,025 г і 0,075 г.

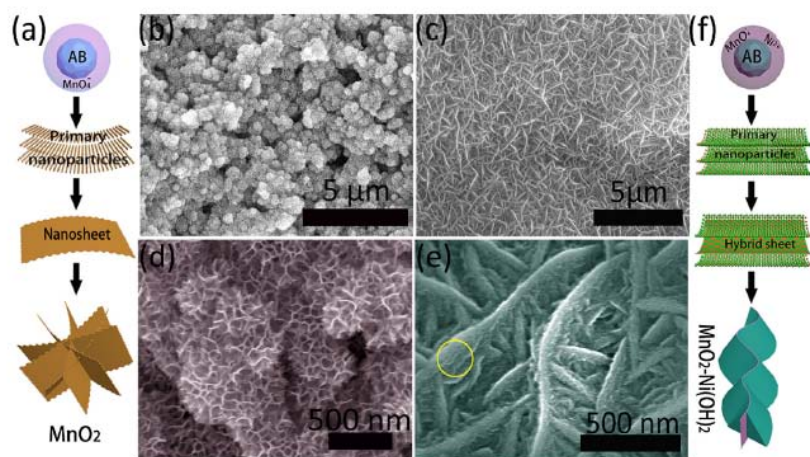


Рис. 5.10. Схема, що ілюструє процес виникнення  $\text{MnO}_2$  (a) і (f)  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  наноструктур на поверхні M-NF/AB, відповідні мікрофотографії СЕМ показують (b і d) M-NF/AB та (c і f) MN-NF/AB зразки при різних збільшеннях.

На рис. 5.10 схематично показаний послідовний процес формування композитного покриття. Наночастиноки АВ на поверхні NF є джерелом вуглецю, який швидко реагує з іонами  $\text{MnO}_4^-$  (схема 5.2), що створює передумови появи первинних наночастинок  $\text{MnO}_2$ . Мікрофотографії СЕМ показують (рис.

5.10b,d), що наночастинок формують ультратонкі нанолісти, які суцільним шаром вкривають поверхню NF/AB. При відсутності АВ зародків на поверхні NF утворюються лише дуже тонкі та нерегулярні наночастинок  $\text{MnO}_2$ , що доводить роль ацетиленової сажі як центрів для формування щільної наноструктури.

Крім того, слід відмітити, що присутній полімер PVDF може забезпечити більше точок для зародкоутворення  $\text{MnO}_2$  та, відповідно, формування максимально розгалуженої мікроструктури. Виникнення значної кількості зародків нанокристалів є запорукою міцного контакту  $\text{MnO}_2$  з NF підкладкою, а значна площа отриманих нанолістів сприяє максимальному осадженню  $\text{Ni(OH)}_2$  на первинній наноструктурі, що посилює зв'язування гібридної наноструктури в цілому. Якщо кількість сульфату нікелю у вихідному розчині знижена (зразок MN-NF/AB-2, 0,025 г  $\text{NiSO}_4$ ), то і кількість кінцевих наночастинок  $\text{Ni(OH)}_2$  суттєво зменшується, а при більших концентраціях (зразок MN-NF/AB, 0,5 г  $\text{NiSO}_4$ ), як видно зі збільшених фотографій СЕМ (рис. 5.10e) з'являється схожа на кряжі 3D пориста ієрархічна  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  гібридна наноструктура: великі вертикальні листи і чисельні крихітні нанолісти на обох сторонах великих листів (позначено жовтим колом на рис. 5.10e). Така архітектура повинна полегшувати дифузію й обмін іонами між електродним

матеріалом та електролітом. При максимальному вмісті іонів нікелю у вихідному розчині (зразок MN-NF/AB-7, 0,075 г  $\text{NiSO}_4$ ) поверхня великих листів також вкривається більш маленькими утвореннями, однак їх щільність дуже висока. Крім того при осадженні лише  $\text{Ni(OH)}_2$  на чистий спінений нікель (зразок MN-NF, використано 0,05 г  $\text{NiSO}_4$ ) утворюються лише крихітні щільно упаковані нанолисти. Підсумовуючи результати описаних експериментів можна досить чітко побудувати схему осадження, яка проілюстрована на рис. 5.10f та має наступні етапи: у відповідності до схеми 5.2 на поверхні АВ утворюються нанокристали  $\text{MnO}_2$  і відбувається їх зростання у вигляді вертикальних нанолистів. Поступове проходження реакції 5.2 створює передумови для осадження  $\text{Ni(OH)}_2$  (реакції 5.3 та 5.4). Нанолисти  $\text{MnO}_2$  слугують основою для формування пелюстків  $\text{Ni(OH)}_2$  за рахунок формування водневих зв'язків між  $\text{MnO}_2$  та  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Слід також зазначити, що у випадку M-NF/AB електроду  $\text{MnO}_2$  наноструктуровано шаруватим чином (рис. 5.10a,b,d), тоді як в присутності  $\text{Ni(OH)}_2$  пріоритетною є перпендикулярна до підкладки орієнтація (рис. 5.10c,e,f). Останній варіант росту 3D наноструктури сприяє збільшенню її загальної поверхневої площі, що підтверджено експериментальними вимірюваннями сорбції азоту.

За результатами вимірювання ізотерм адсорбції-десорбції азоту (рис. 5.11) гібридний нанокомпозит  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  визначається значно більшою площею поверхні ( $S = 111 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , середній розмір пор 8,2 нм) порівняно з чистими нанолістами  $\text{MnO}_2$  електроду MN-NF ( $S = 61 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , середній розмір пор 16,2 нм).

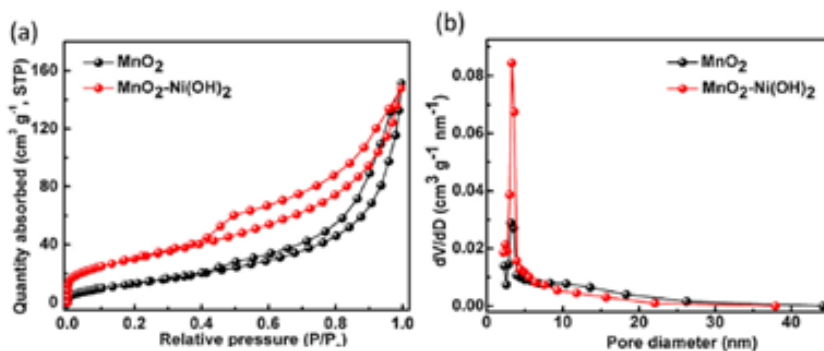


Рис. 5.11. (a) Криві адсорбції-десорбції азоту для  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  композиту (MN-NF/AB електрод) та нанолістів  $\text{MnO}_2$  (M-NF/AB електрод); (b) графіки розподілу діаметра пор за результатами BET для відповідних зразків.

В порошкових рентгенограмах для M-NF/AB і MN-NF/AB в кутовому діапазоні  $2\theta$  до  $40^\circ$  знайдені слабкі дифракційні піки, які інтерпретовано як кристалічні фази  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (у відповідності до JCPDS N 14-0117) та  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (JCPDS no. 80-1098), що демонструє рис. 5.12a. Інтенсивні піки при значеннях  $2\theta = 44,4^\circ$ ,  $51,6^\circ$  і  $76,1^\circ$  відповідають відбиттям від спіненого нікелю (JCPDS N 01-1258).

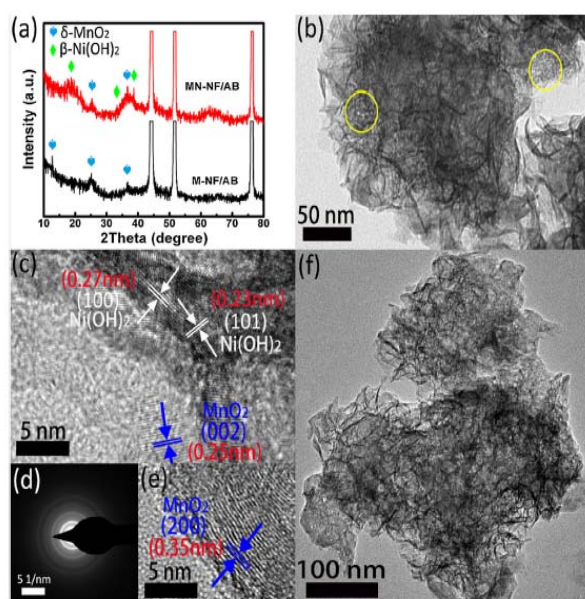


Рис. 5.12. (a) Результати рентгенофазового аналізу для M-NF/AB і MN-NF/AB електродів; (b і f) типові мікрофотографії ПЕМ для MnO<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> гібридного нанокompозита; (c і e) мікрофотографії ПЕМ високої роздільної та (d) результат дифракції електронів для MnO<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub>. утворення саме гібриду MnO<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub>.

Згідно з мікрофотографіями ПЕМ (рис. 5.12b,f) гібридні ієрархічні агрегати MnO<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> фактично складаються з ультратонких поперечно зв'язаних нанолістів з відкритими порами (відзначено жовтими кружками на рис. 5.12b). За результатами електронографії (рис. 5.12d) та ПЕМ високої роздільної здатності (рис. 5.12c,e) міжплощинні відстані 0,27, 0,23, 0,25 і 0,35 нм відповідають кристалографічним площинам (100) і (101) ґратки Ni(OH)<sub>2</sub> та (002) і (200) для ґратки MnO<sub>2</sub>, відповідно), що підтверджує полікристалічну природу таких нанолістів. Можна бачити, що зв'язування нанолістів відбувається без явних меж зерен і це демонструє

Згідно результатів РФЕС (рис. 5.13a) виявлено основні сигнали від атомів C 1s, O 1s, Mn 2p і Ni 2p. Спектр Mn 2p (рис. 5.13b) складається з двох піків при 642,2 і 653,8 еВ, що відповідають Mn 2p<sub>3/2</sub> і Mn 2p<sub>1/2</sub> спин-орбітальному розщепленню з енергетичним розділенням 11,6 еВ. Такий результат засвідчує формування фази MnO<sub>2</sub> [435]. У спектрі Ni 2p (рис. 5.13c) також наявні дві піки 855,8 і 873,4 еВ відповідного Ni 2p<sub>3/2</sub> і Ni 2p<sub>1/2</sub> розщеплення з енергетичним зазором 17,6 еВ та двома



сателітами. Такі характеристики співпадають зі спектрами для  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  фази, що наведено у літературі [436]. Спектр РФЕС для O 1s (рис. 5.13d) може бути розкладений на 3 компоненти з центром піків близько 529,9, 531,3 і 532,1 еВ, що відповідно можуть обумовлюватися зв'язками М–О (М = Ni і Mn) та Н–О–Н.

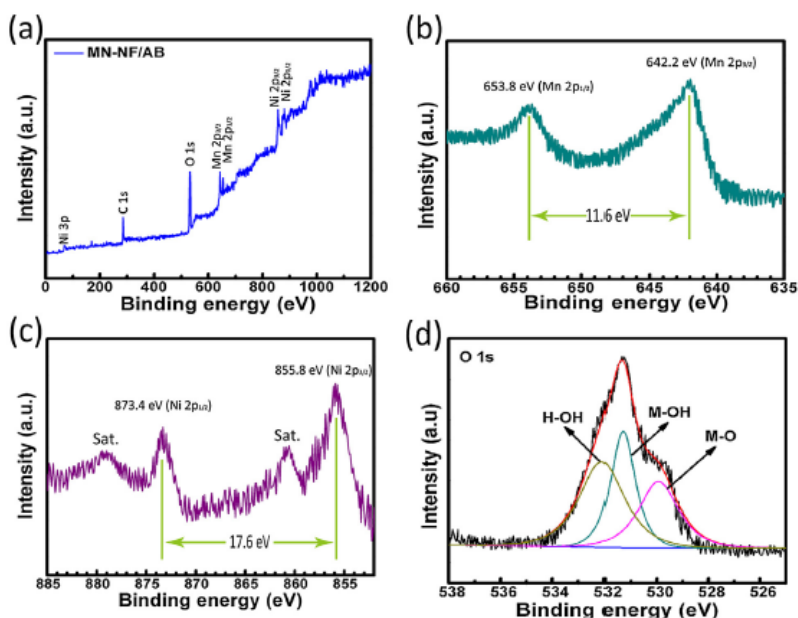
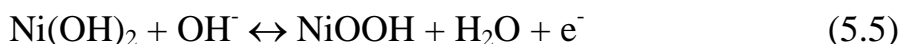


Рис. 5.13. (а) Загальний РФЕС для MN-NF/AB та РФЕС високої роздільної якості для: (b), Mn 2p, (c) Ni 2p, (d) O 1s.

Електрохімічні випробовування отриманих електродів проведено в 1 М розчині KOH у стандартній трьохелектродній комірці. На рис. 5.14а наведені CV криві всіх M-NF, M-NF/AB, MN-NF та MN-NF/AB електродів при швидкості сканування  $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  у діапазоні потенціалів 0–0,5 В. Для MN-NF/AB і MN-NF спостерігається пара сильних окисно-відновних піків, які

слід пов'язувати з поверхневим перетворенням [437]:



Велика площа піку CV для MN-NF/AB електрода передбачає його найвищу ємність. За площею кривих CV для електродів M-NF/AB, MN-NF і MN-NF/AB обраховано ємності при скануванні  $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , які відповідно склали 1,36, 1,30 і  $8,97 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ . CV криві електродів MN-NF/AB і MN-NF/AB-7 при різних швидкостях сканування виявили сильні піки від окисно-відновних перетворень (рис. 5.14b). Очевидно, що  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  відіграє роль основного електрохімічно активного матеріалу.

Для точного розрахунку площинної ємності електродів M-NF, M-NF/AB, MN-NF і MN-NF/AB виконано GCD вимірювання. Криві GCD цих чотирьох електродів при щільності струму  $4 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  є симетричними (рис. 5.14d), що вказує на хорошу оборотність окисно-відновного процесу. Обрахунок результату при зазначеній щільності струму показав значення 0,06, 0,678, 0,645, 1,00, 4,86 та  $4,69 \text{ С} \cdot \text{см}^{-2}$  для

електродів M-NF, M-NF/AB, MN-NF, MN-NF/AB-2, MN-NF/AB та MN-NF/AB-7, відповідно. Для найкращого MN-NF/AB електрода при щільності струму  $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  специфічна ємність складає  $10,15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ . Для нього при підвищенні щільності струму від  $4$  до  $16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ємність змінюється від  $4,86 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $10,15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ) до  $3,20 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $7,49 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ), як показано на рис. 5.14d. Електрод MN-NF/AB зберігає найкращі ємнісні характеристики з підвищенням щільності струму у порівнянні з іншими (рис. 5.14e). Іони електроліту  $\text{K}^+$  і  $\text{OH}^-$  можуть по чергову бути використані  $\text{MnO}_2$  і  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  у процесі зарядка-розрядка, що збільшує загальну ємність. Таку електрохічну модель ілюструє рис. 5.14f. Як результат, MN-NF/AB електрод визначається високою площинною ємністю і високою швидкістю розряду.

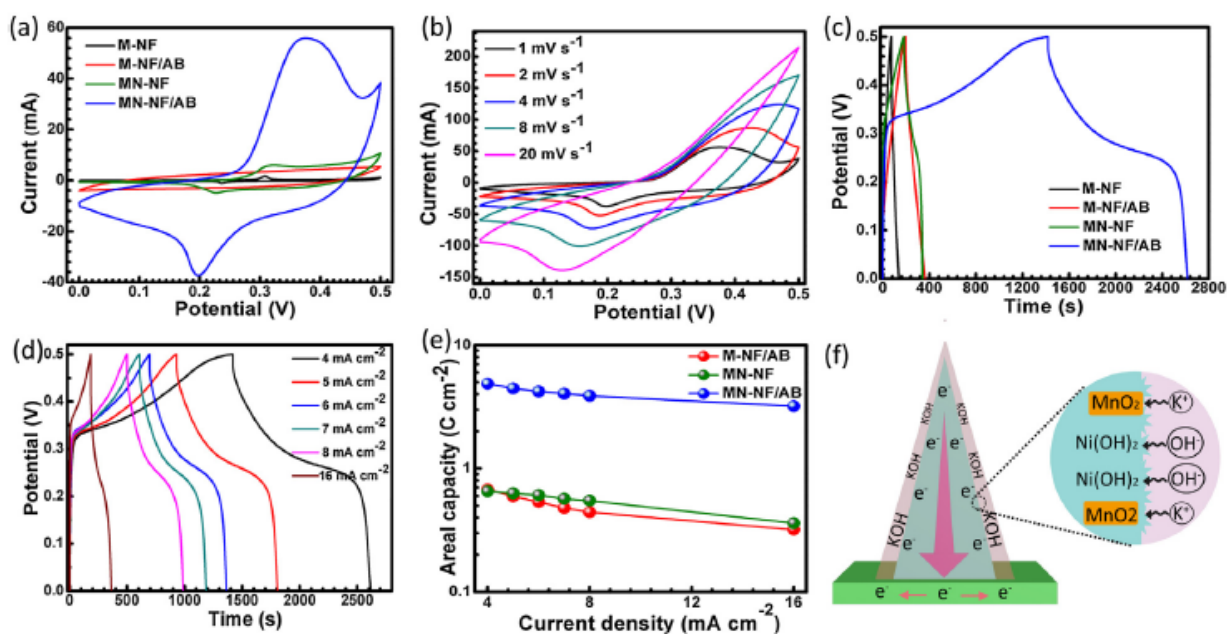


Рис. 5.14. Електрохімічні дослідження електродів: (а,с) криві CV і GCD для M-NF, M-NF/AB, MN-NF і MN-NF/AB електродів при швидкості сканування  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  і щільності струму  $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  в розчині  $1 \text{ M KOH}$ ; (b) криві CV для MN-NF/AB електроду при різних швидкостях сканування; (d) криві GCD для MN-NF/AB електроду при різній щільності струму; (e) графічне відображення процесів сорбції різних типів іонів MN-NF/AB електродом.

На практиці, для виявлення точного значення накопичення енергії проводиться випробовування для 2-електродних зібраних СК. Реальний асиметричний СК у нашому випадку може конструюватися як електроди MN-NF/AB

та активоване вугілля, розділені целюлозним сепаратором у розчині 1 М КОН. Тоді процес розрядка-зарядка буде відповідати рівнянню:

$$A^+/A^- = (C_A^- \cdot \Delta U^-)/(C_A^+ \cdot \Delta U^+) \quad (5.6)$$

де  $A^+$  і  $A^-$  – площі негативного та позитивного електродів,  $C^+$  і  $C^-$  та  $\Delta U^+$  і  $\Delta U^-$  – відповідні їм ємності та вікна потенціалів. На основі додаткових електрохімічних тестувань інтервал різниці потенціалів був розширений до 1,6 В в 1 М КОН для АСК типів MN-NF/AB//AC, MN-NF//AC і M-NF/AB//AC.

Схематично виготовлені за зазначеними принципами АСК зображено на рис. 5.15a. Електрохімічні тестування CV цих пристроїв наведено на рис. 5.15b для діапазона різниці потенціалів 0-1,6 В при швидкості сканування  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . CV-криві Mn-NF/AB і MN-NF АСК мають подібні форми при низькому потенціалі та пару редокс-піків при високій напрузі, пов'язану з переходами  $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ . Це свідчить, що механізм накопичення енергії базується на швидких поверхневих окислювально-відновних реакціях. Причому площа піку CV для Mn-NF/AB АСК є найбільшою. CV криві для MN-NF/AB АСК зберігають подібну форму на різній швидкості розгортки  $5\text{-}100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , демонструючи гарні ємнісні характеристики навіть при швидкості сканування  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (рис. 5.15c). На рис. 5.15d зображені графіки GCD для MN-NF/AB, MN-NF і M-NF/AB АСК при щільності струму  $4 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  (порівняно з площею позитивного електрода). Криві GCD АСК MN-NF/AB і MN-NF показують плато розрядки у відповідності до впливу редокс процесу. Розраховані ємності для MN-NF/AB, MN-NF і M-NF/AB АСК склали 5,99, 0,82 і 1,01 Ф, відповідно. Отже, найвище значення отримано для MN-NF/AB електрода. Рис. 5.15e відображає криві GCD для MN-NF/AB АСК при щільності струму від 4 до  $16 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ , причому, хоча ємність зменшується від 5,99 до  $3,84 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ , однак все ще залишається на високому рівні в порівнянні з іншими АСК (рис. 5.15f). Отже, мікроструктура MN-NF/AB електрода сприяє підвищенню ємкісних характеристик пристрою, що слід пов'язувати з наступними чинниками: 1)  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  матеріал визначається значною питомою поверхнею з великою кількістю активних ділянок, що посилюють синергетичний ефект; 2) отримана мікроструктура визначається не лише більшою поверхнею, але й морфологією, що сприяє дифузії іонів; 3) щільне поєднання



композиту з NF підкладкою зменшує контактний опір, що також поліпшує ефективність розгалуженої поверхні NF.

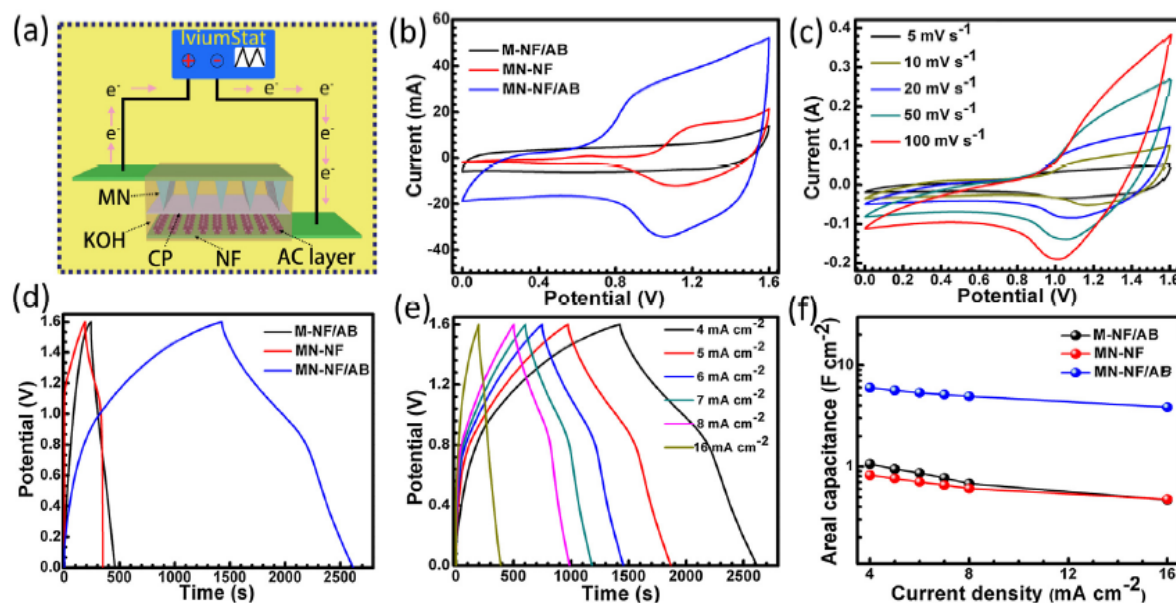


Рис. 5.15. (a) Схематичне представлення виготовлених АСК; (b, d) криві CV і GCD тестування для M-NF/AB АСК, MN-NF АСК і MN-NF/AB АСК при швидкості сканування  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  та щільності струму  $4 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ; (c, e) криві CV і GCD для MN-NF/AB АСК при різній швидкості сканування і струмах; (f) ємність M-NF/AB, MN-NF і MN-NF/AB АСК при різній щільності струму.

На рис. 5.16а зображено графіки Найквіста (на вставці представлено відповідну еквівалентну схему) для MN-NF/AB, MN-NF і M-NF/AB АСК. Графіки усіх пристроїв складаються з майже вертикальних ліній в низькочастотній області і аналогічного півкола в високочастотній області. Для MN-NF/AB АСК вертикальна ділянка має більший нахил, що вказує на менший дифузійний опір і більшу швидкість дифузії іонів електроліту, що є характерно для  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  композиту. Вставка на рис. 5.16а демонструє область високих частот більш детально. Можна зробити висновок, що опір ( $R_{ct}$ ) для MN-NF/AB АСК (напруга 1 В) нижчий у порівнянні з M-NF/AB АСК (напруга 2,5 В). Це демонструє перевагу гібриду  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  по відношенню поверхні контакту електроліт-електрод, що співпадає з попередніми результатами.

Випробовування виготовлених СК відносно циклічної стійкості були проведені методом GCD при щільності струму  $50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  впродовж 10000 циклів. На рис. 5.16b показана стабільність ємнісних характеристик виготовлених АСК від

кількості циклів. Найвищу стабільність була отримана для MN-NF/AB АСК на рівні утримання ємності 93% після 5000 циклів, а у випадку Mn-NF і M-NF/AB АСК вона склала 88 і 60 %, відповідно. Це може бути пов'язано з наступним: 1) у процесі зарядка-розрядка для  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  у окисно-відновних процесах переважно приймають участь іони нікелю, що запобігає незворотнім процесам переходу  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  і призводить до формування  $\text{Mn(OH)}_2$ ; 2) утворення гібриду сприяє пришвидшенню окисно-відновного перетворення без суттєвого виникнення міжфазового напруження; 3) щільність закріплення композиту на NF перешкоджає його руйнації та сприяє ефективному транспорту електронів. Навіть після 10000 циклів MN-NF/AB АСК все ще зберігає приблизно 86% початкової ємності, що є достатнім значенням для практичного використання у промислових СК.

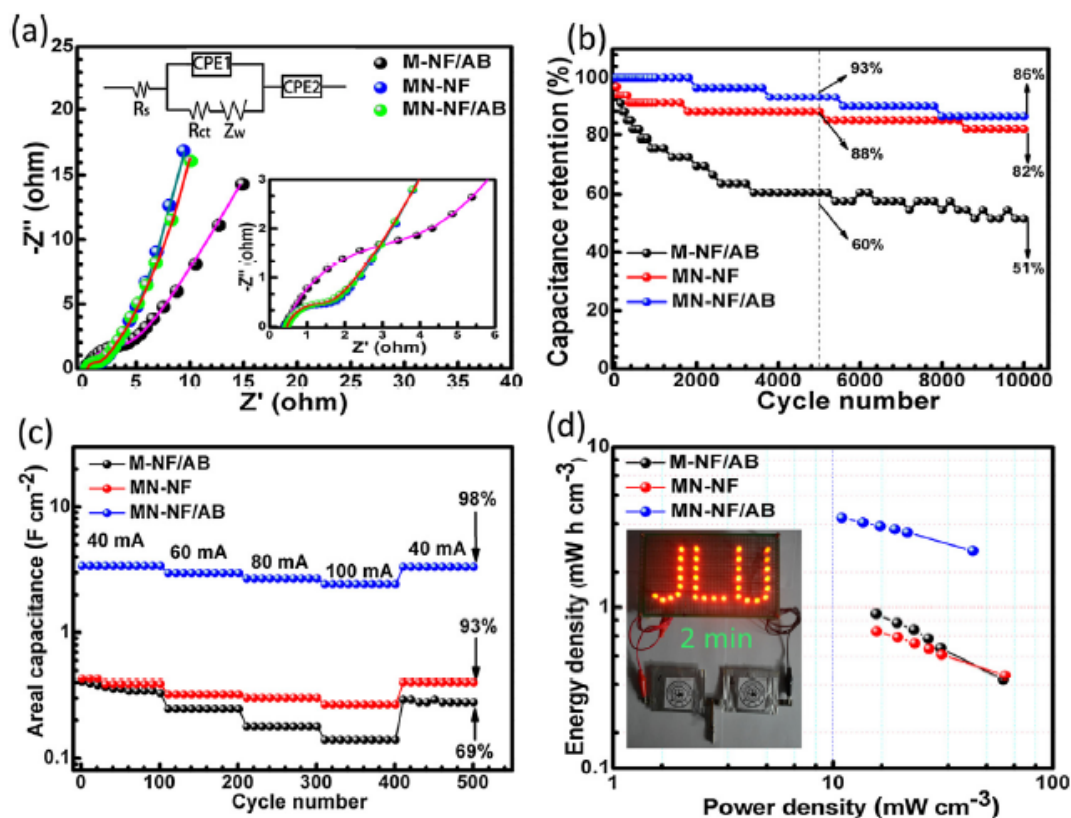


Рис. 5.16. (а) Найквіст імпеданс ділянки виготовлених АСК (вставка – еквівалентна схема імпедансу); (б) тестування циклічної стабільності для M-NF/AB, MN-NF і MN-NF/AB АСК; (с) циклічна стабільність АСК за різної щільності струму; (д) ділянка Регон графіку для M-NF/AB, MN-NF і MN-NF/AB АСК (вставка: світлодіод, підключений до зібраного АСК).

Циклічна стабільність для всіх матеріалів також була протестована при ступінчастому струмі від 40 до 100 мА, що дозволяє ефективно імітувати різні практичні умови. Ці дані наведено на рис. 5.16с. Слід відзначити, що MN-NF/AB АСК вирізняється відносно стабільною ємністю близько  $3,41 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$  протягом перших 100 циклів при струмі 40 мА, однак і для М-NF/AB АСК не відбувається суттєвого зниження первинних характеристик. У наступних 300 циклах з підвищенням значень струмів електрод MN-NF/AB АСК демонструє хорошу стабільність. При поверненні струму до значення 40 мА цей електрод зберігає 98 % від початкової ємності і продовжує функціонувати щонайменш ще 100 циклів без очевидної деградації. Це значення однозначно вище у порівнянні з MN-NF (93%) та М-NF/AB (68%) електродами.

Для СК представлення накопичення енергії також є однією з головних характеристик. Як правило, щільності енергії і щільність потужності всіх пристроїв АСК оцінювалися за вимірами GCD. Отримані результати (Регон графіки) для всіх зібраних АСК показані на рис. 5.16d. Щільність енергії MN-NF/AB АСК має більш високе значення відносно MN-NF і М-NF/AB АСК. MN-NF/AB АСК визначається максимальною щільністю енергії  $3,62 \text{ мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{см}^{-3}$  ( $37,2 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) при щільності потужності  $11,00 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-3}$  ( $0,113 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), демонструючи високу енергетичну ємність матеріалу у порівнянні з іншими одержаними електродами. Слід зазначити, що зібраний пристрій MN-NF/AB АСК забезпечує роботу 32 паралельних світлодіодів протягом 25 хвилин (вставка на рис. 5.16d).

## 5.2. Створення композитів наночастинок оксидів із провідниковими та високоемними матеріалами для АСК.

При створенні композитів наноформ оксидів із провідникових та високоемних матеріалів для АСК розглянуто низку можливих варіантів. Як вже було показано у розділі 3, поліаніліни є одними з найбільш перспективних матеріалів для електродів у СК, однак їм притаманне поступове падіння ємності при багаторазовій зарядці-розрядці. Дослідження гібридної наноструктури PANI-ацетиленова сажа (PANI-AB) з нанотрубками  $\text{MnO}_2$  було проведено з метою усунення цього недоліку.

Загальна схема отримання такого композиту (надалі PANI–AB) наведено на Рис. 5.17а. Синтез  $\text{MnO}_2$  нанотрубок (рис. 5.4b) проводили в гідротермальних умовах, базуючись на результатах отриманих у роботі [438]. Гідротермальне перетворення відповідало наступній схемі реакції:



У типовій процедурі 0,237 гр.  $\text{KMnO}_4$  розчиняли в 30 мл 0,002 М розчину  $\text{NaOH}$ , додавали 0,380 гр.  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та перемішували протягом 2 год. Отриманий розчин переносили в тефлоновий стакан сталюого автоклаву та нагрівали за 4 год. до  $140^\circ\text{C}$ . Після охолодження одержаний чорний осад промивали дистильованою водою та відділяли шляхом центрифугування. Отриманий порошок висушували у вакуумі при  $80^\circ\text{C}$  протягом 24 год.

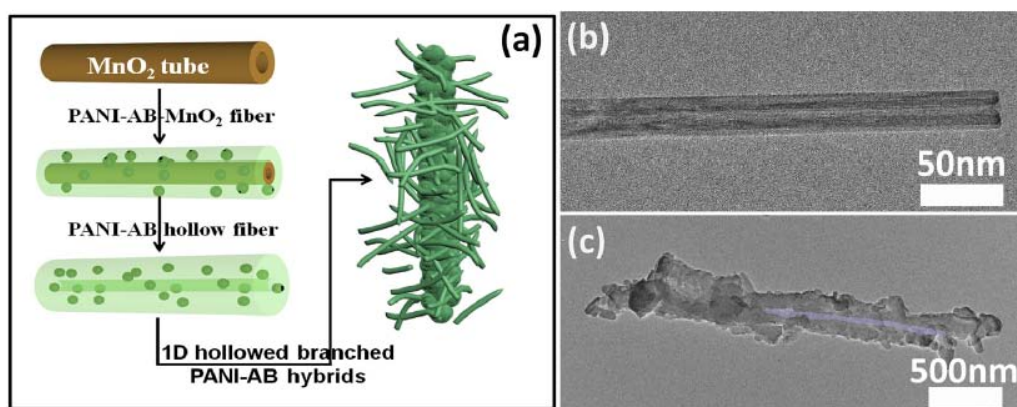


Рис. 5.17. (а) Схема отримання та механізму росту нанотрубок PANI–AB з порожнисто-розгалуженою системою; (b) ПЕМ мікрофотографія  $\text{MnO}_2$  нанотрубок; (c) ПЕМ мікрофотографія 1D PANI–AB нанокомпозиту.

Гібридні нанокомпозити було отримано шляхом змішування кислих водних суспензій  $\text{MnO}_2$  нанотрубок та аніліну й ацетиленової сажі. Спочатку готували суспензію шляхом диспергування 1,369 г амонію персульфату і 0,056 г нанотрубок  $\text{MnO}_2$  в 20 мл 1 М розчину  $\text{HCl}$  при ультразвуковій обробці протягом 1 год. Суспензію поміщали в крижану баню і після її охолодження при перемішуванні повільно додавали іншу охолоджену до  $0^\circ\text{C}$  суспензію, що складалася з 20 мл 1 М  $\text{HCl}$ , 0,54 мл аніліну та певної кількості ацетиленової сажі АВ (варіювали у кількостях 0,014, 0,028 і 0,042 г). Одержану суміш продовжували перемішувати 24 год. при  $0^\circ\text{C}$ . Отримані продукти промивали деіонізованою водою та етанолом

протягом трьох циклів методом центрифугування та висушували у вакуумі при 60°C протягом 24 год. В такий спосіб було одержано три типи гібридних PANI–AB композитів з різним вмістом АВ (в подальшому марковані як PANI–2,5%AB, PANI–5,0%AB та PANI – 7,5%AB). Для порівняння за тих же умов виготовлені чисті нановолокна PANI без введення нанотрубок MnO<sub>2</sub> (PANI–AB) або без сажі (PANI–MnO<sub>2</sub>–0%AB). Процедуру виготовлення гібридів проілюстровано на рис. 5.17а.

Для підготовки електродів змішували активні речовини, АВ і PTFE в масовому співвідношенні 8:1:1. Додавали невелику кількість деіонізованої води для формування глевкої маси, яку рівномірно наносили на сітку з нержавіючої сталі, що слугувала колектором струму. Після цього запресовували за 30 с під тиском 6 МПа. Виготовлені електроди висушували при 50°C протягом 24 год. Маса активних речовин кожного електрода становила близько 2 мг·см<sup>-2</sup>. При виготовленні СК було застосовано сепаратор NKK, TF45, а як електроліт використано 1М розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Слід зазначити, що процес полімеризації аніліну проходить *in situ* на поверхні нанотрубок MnO<sub>2</sub>, які в продовж цього процесу можуть поступово розчинятися виконавши функцію шаблону для формування PANI–AB 3D наноструктури, де АВ виконує стабілізуючу функцію. Проаналізуємо ці процеси більш детально. Ключовим для підготовки таких гібридів є точний концентраційний контроль подачі мономеру аніліну і швидкість його полімеризації, а також участь АВ наночастинок у процесі формування розгалуженої мікроструктури. Ґрунтуючись на результатах експерименту і фізико-хімічних методах, можна стверджувати, що на початковій стадії росту полімеру на нанотрубці MnO<sub>2</sub> (рис. 5.17b) анілін адсорбується за рахунок електростатичної взаємодії, а його полімеризація при окисненні амоній персульфатом призводить до утворення рівномірної плівки на MnO<sub>2</sub> шаблоні. Враховуючи, що окисно-відновний потенціал перетворення S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> вище, ніж для MnO<sub>2</sub> → Mn<sup>2+</sup> (2,02 В > 1,23 В), нанотрубки MnO<sub>2</sub> зберігають свою первісну структуру під час початкового стану полімеризації до тих пір, поки в розчині є йони S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, що сприяє утворенню рівномірної плівки PANI. В процесі полімеризації наночастинок АВ, діаметр яких складає від декількох до десятків нм, закріплюються на сформованій плівці PANI за рахунок електростатичної взаємодії.



Отже, оболонка PANI-AB нановолокон зростає на поверхні нанотрубки  $\text{MnO}_2$  до моменту повного зникнення аніонів  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  у розчині. Подальшим окисником аніліну вже виступає  $\text{MnO}_2$ , що може призвести до повного розчинення внутрішнього осердя, перетворивши нанотрубку  $\text{MnO}_2$  лише у 1D початковий шаблон. За рахунок розчинності іонів  $\text{Mn}^{2+}$  осердя вилучається повністю з формуванням порожнистої структури, як відображає знімок ПЕМ (рис. 5.17с). Вилучання внутрішнього шаблону призводить до гнучкості порожнинної конструкції і переплітання волокон із утворенням розгалуженої структури (рис. 5.18d).

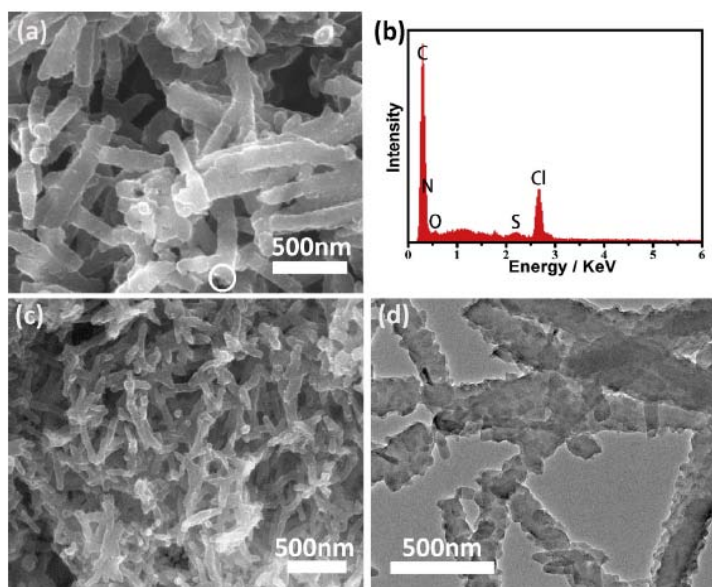


Рис. 5.18. Типові СЕМ зображення гібридних нанокompозитів PANI-5%AB (a) і чистих нановолокон PANI (c) без додавання наночастинок AB і нанотрубок  $\text{MnO}_2$ . (b) результати EDS аналізу для PANI-5%AB; (d) ПЕМ зображення, що демонструє одномірні нанокompозити з порожнисто-розгалуженою структурою.

повного видалення вихідних 1D нанотрубок  $\text{MnO}_2$ .

Результати РФА досліджень також підтвердити той факт, що 1D  $\text{MnO}_2$  нанотрубки можуть бути повністю видалені, так як дифракційні рефлекси від фази  $\text{MnO}_2$  відсутні (рис. 5.19a, на вставці показана рентгенограма для вихідних нанотрубок  $\alpha\text{-MnO}_2$ ). Крім того, рентгенограми гібридів також демонструють, що

На рис. 5.18a показано морфологію PANI-AB після видалення  $\text{MnO}_2$ . Нанотрубки можна легко ідентифікувати за кінцевими ділянками PANI (позначено білим колом на рис. 5.18a). Рис. 5.18a,d демонструють, що вирощена розгалужена структура має шорстку поверхню. ПЕМ зображення також демонструє вигнуті нанотрубки PANI (рис. 5.18d). Для зразка PANI- $\text{MnO}_2$ -0%AB (рис. 5.18c) довжини чистих волокон PANI сягають лише 200 нм і вони можуть агломеруватися після висихання. Результати EDS аналізу (рис. 5.18b) підтвердили можливість

1D наноккомпозити містять АВ наночастинки з двома характерними піками частково графітізованої структури (сильний при  $26,6^\circ$  і слабкий пік при  $45^\circ$ ). Дифрактограма чистого PANI і PANI–5%AB вказують на слабку кристалічність цих зразків.

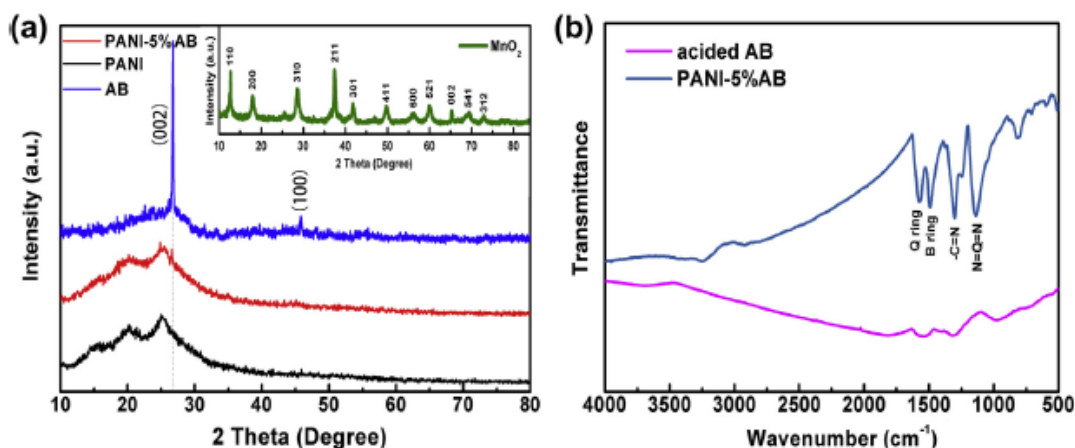


Рис. 5.19. (a) Рентгенограми наночастинок АВ, чистих PANI нановолокон та 1D PANI–5%AB наноккомпозиту (вставка: рентгенограма нанотрубок  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>); (b) FTIR спектри для наночастинок АВ та PANI–5%AB наноккомпозиту.

Спектри FTIR для PANI-5%AB демонструють хімічні зв'язки характерні для ланцюгів PANI (рис. 5.19b). Піки близько  $1580\text{ cm}^{-1}$  і  $1490\text{ cm}^{-1}$  можна віднести до хіноїдної (Q) структури і бензеноїдної (B) структури, відповідно. Пік, що спостерігається при  $1300\text{ cm}^{-1}$ , відповідає вібраційним коливанням зв'язків  $\text{--C=N}$  в ароматичних сполуках. Сильний характерний пік близько  $1140\text{ cm}^{-1}$  належить коливанням  $\text{N=Q=N}$  в хіноїдному кільці. Смуги близько  $807\text{ cm}^{-1}$  і  $509\text{ cm}^{-1}$  віднесені до неплотинних коливань зв'язків  $\text{--C--H}$  в 1,4-дізамещених ароматичних кільцях.

Згідно з результатами вимірювань адсорбції-десорбції азоту для отриманих зразків всі криві мають подібні особливості (більш детально описано у нашій роботі [427]) і засвідчують, що гібриди на основі PANI є пористими матеріалами. Питома поверхня PANI–5%AB складає  $58,3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  і є більшою ніж у чистого PANI ( $35\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) або PANI–MnO<sub>2</sub>–0%AB ( $52,6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), що вказує на порожнисту структуру. Основні пори для PANI знаходяться в діапазоні розмірів 2-3 нм, тоді як для PANI–MnO<sub>2</sub>–0%AB і PANI–5%AB відбувається перерозподіл пор у двох діапазонах 3-4 і 30-50 нм, відповідно. Середній розмір пор для PANI–5%AB (29,6 нм) та PANI–MnO<sub>2</sub>–0%AB (31,1 нм) суттєво більший ніж для чистих волокон PANI (11,3 нм).



Дослідження електрохімічних характеристик для електродів на основі отриманих композитів проводили за стандартною трьохелектродною схемою у кислому середовищі (як електроліт використано 1 М розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Для всіх електродів (чистий PANI, PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB та PANI-5%AB) на вольт-амперних кривих при швидкості сканування  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  спостерігається наявність ділянок плато та два зворотні окисно-відновні піки (рис. 5.20a). Ці Фарадеївські перетворення слід відносити до редокс перетворень лейкомералдін/емералдін та емералдін/перниграніанілін [439,440]. При цьому найбільша електрохімічна ємність, що відображається як найбільша площа піку CV, спостерігається для зразку PANI-5%AB (рис. 5.20a). Обраховані за інтегрованою площею кривих CV специфічні ємності для PANI, PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB та PANI-5%AB електродів при скануванні  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  становлять 257, 395, та  $492 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно. На рис. 5.20b наведено вольт-амперограми для зразку PANI-5%AB при різних швидкостях сканування. Їх обрахунок показав, що специфічна ємність PANI-5%AB електрода зменшується від 502 до  $387 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  зі збільшенням швидкості сканування від 2 до  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

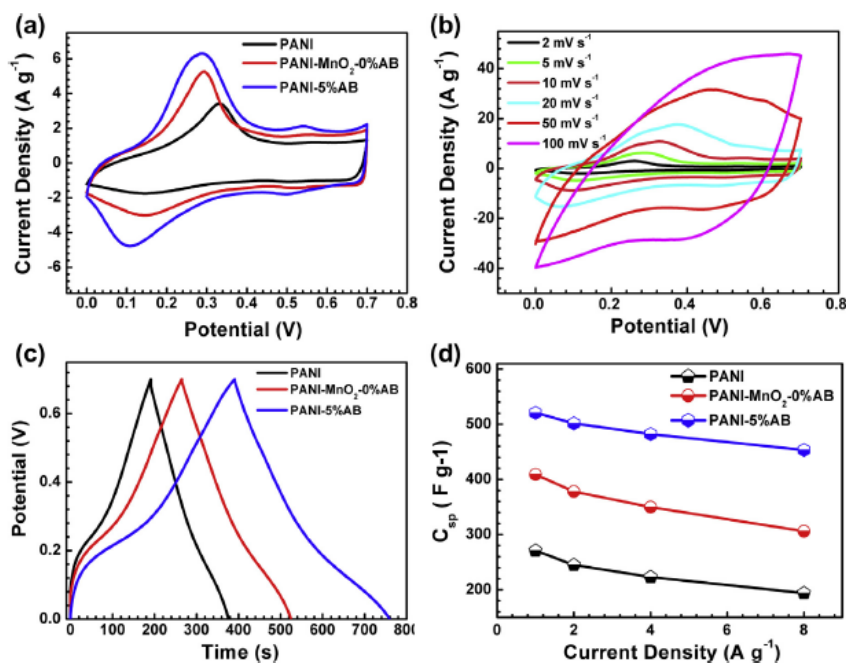


Рис. 5.20. (a) CV та (c) GCD криві для PANI, PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB і PANI-5%AB при швидкості розгортки  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  і щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ ; (b) CV криві PANI-5%AB електроду при скануванні 2, 5, 10, 20, 50 та  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; (d) залежність специфічної ємності від щільності струму електродів PANI, PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB і PANI-5%AB.

На рис. 5.20с зображені криві заряд-розряд для електродів при щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ . Усі криві заряду майже симетричні відповідним їм розрядним аналогам та мають незначне викривлення, що вказує на внесок у ємність як двошарового конденсатора, так і СК. Час розрядки є прямо пропорційний до специфічної ємності матеріалів, причому найвища ємність характерна для PANI–5%AB електрода. Розрахунки специфічної ємності ( $C_{\text{SP}}$ ) при зазначеній щільності струму для PANI–5%AB показали значення  $520 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ , тоді як для PANI і PANI–MnO<sub>2</sub>–0%AB вона складає 271 і  $409 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно. Висока специфічна ємність електроду PANI-5%AB може зумовлюватись синергетичним ефектом AB і PANI у складі гібридної структури, а також поліпшеною провідністю. Одночасна наявність двох матеріалів при формуванні мережі 3D каналів сприяє як перенесенню електронів, так і дифузії іонів. Графічне зображення питомої ємності в залежності від щільності струму розряду для трьох електродів наведено на рис. 5.20d. Можна бачити, що підвищення щільності струму призводить до практично еквівалентного падіння ємності у всіх випадках. При щільності струму  $8 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  псевдоємність PANI–5%AB становить  $448 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ , а для чистого PANI –  $194 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ . Отже, значна продуктивність ємності для PANI-5%AB демонструє перевагу виготовлення PANI композитів за початкової участі шаблонових нанотрубок MnO<sub>2</sub>.

Серія експериментів зі зміною вмісту AB (від 0 до 7.5%) в гібридах PANI-AB проводилася з метою виявлення його оптимальної кількості для поліпшення ємності СК. Криві CV при швидкості сканування  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  для цих зразків наведено на рис. 5.21a. Серед п'яти виготовлених електродів зразок PANI–5%AB має найбільшу площу CV кривої, що відповідає найбільшій специфічній ємності. Відповідно до кривих заряд-розряд (рис. 5.21b) при щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  розрахована питома ємність, що склала:  $520 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  для PANI–5%AB,  $409 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  для PANI–MnO<sub>2</sub>–0%AB,  $488 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  для PANI–2,5%AB,  $452 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  для PANI–7,5%AB та  $1,9 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  для чистого AB. Очевидно, що гібрид з вмістом AB 5% як активна речовина має найкращу характеристику.

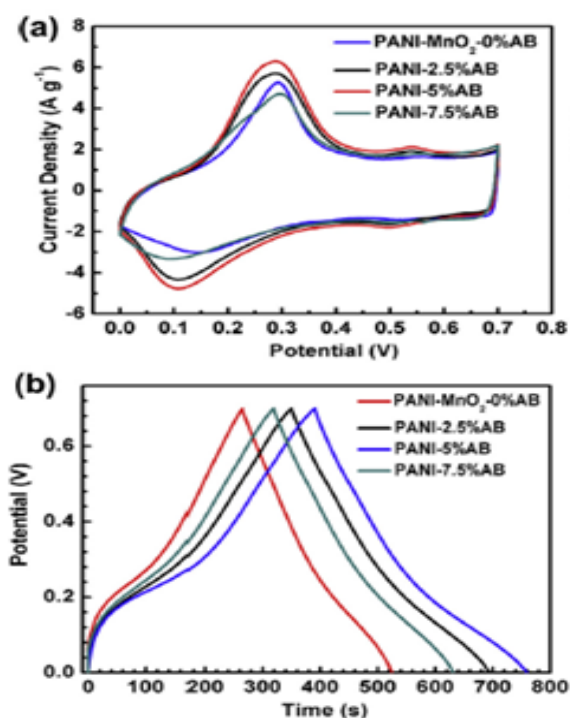


Рис. 5.21. (а) Криві CV (сканування 5 мВ·с<sup>-1</sup>) та (b) GCD криві (щільність струму 1 А·г<sup>-1</sup>) для електродів PANI–MnO<sub>2</sub>–0%AB, PANI–2,5%AB, PANI–5%AB та PANI–7,5%AB.

Випробовування стабільності у часі для електроду PANI-5%AB проводили шляхом CV при розгортці 50 мВ·с<sup>-1</sup> для 1000 циклів (рис. 5.22а). Після 1000 циклів цей електрод зберігає 86% початкової специфічної ємності, тоді як електроди PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB або чистий PANI зберігають лише 74% і 53%, відповідно (рис. 5.22а). Тобто, гібридні нанокompозити PANI-5%AB мають кращу циклічну стійкість. Для електродних матеріалів на основі PANI відомо, що вони проявляють невисоку стабільність у процесі циклювання заряд-розряд з причин деградації матеріалів або зміни об'єму під час окисно-відновних перетворень.

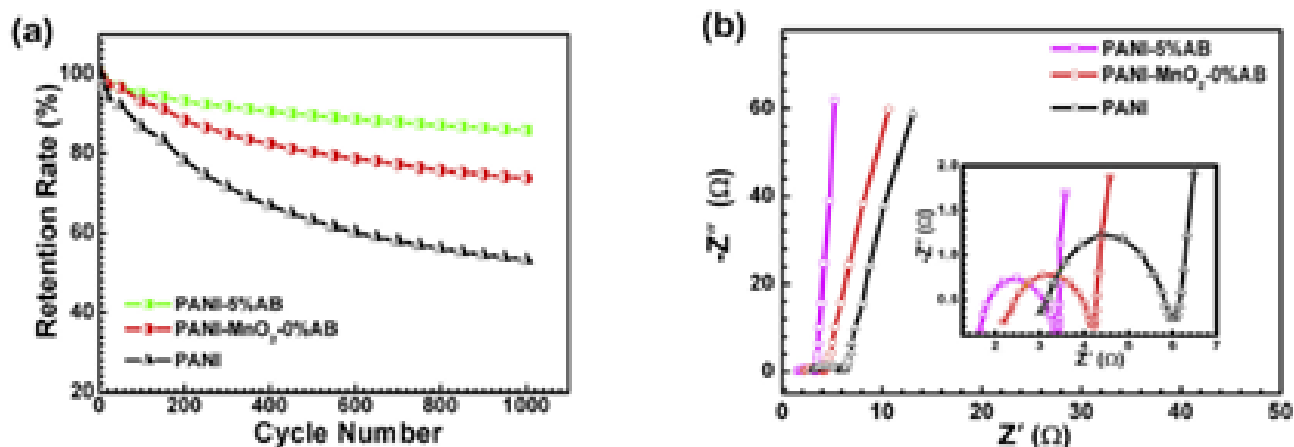


Рис. 5.22. (а) Тестування стабільності для електродів PANI, PANI–MnO<sub>2</sub>–0%AB та PANI–5%AB методом CV при швидкості сканування 50 мВ·с<sup>-1</sup>; (b) спектри електрохімічного імпедансу для PANI, PANI–MnO<sub>2</sub>-0%AB і PANI–5%AB (Вставка: високочастотна ділянка графіків Найквіста).

Отже, результати експерименту наочно демонструють, що стабільність електроду на основі PANI може бути в значній мірі поліпшена шляхом формування порожнинного гібриду PANI-5%AB. Зразок PANI-5%AB втрачає менше 16 %

ємності після 1000 циклів. На нашу думку, цей факт може бути спричинений ефективним полегшенням стійкості до механічної деформації у процесі заряд-розряд за рахунок порожнинної мікроструктури.

Особливості мікроструктури PANI-5%AB електрода передбачає утворення розгалуженої гібридної структури, що є сприятливим фактором для переносу електронів та міграцію іонів електроліту у внутрішні пори електроду і, в свою чергу, забезпечує високу швидкість окисно-відновних перетворень. Виміряні значення електропровідності для сухих електродів PANI, PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB та PANI-5%AB показали значення 1,586, 3,895 та 6,872 S·см<sup>-1</sup> (таблиця 5.1). Для нанокompозитів PANI-5%AB збільшення провідності можна пояснити низьким опором матриці AB, а також її функцією зв'язуючого містка між ланцюгами PANI. Зниження іонного опору для електродів PANI-5%AB також підтверджено результатами вимірювань спектрів електрохімічного імпедансу (рис. 5.22b). У високочастотному діапазоні  $R_{sol}$  для PANI електрода знижується після введення AB від 3,01 до 1,62 Ом (табл. 5.1).

Таблиця 5.1.

Електропровідність та розраховані значення специфічної ємності для чистих PANI нановолокон, PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB та 1D нанокompозиту PANI-5%AB.

Зразок	Провідність (S·см <sup>-1</sup> )	$R_{sol}$ (Ом)	$R_{ct}$ (Ом)	$C_{sp}$ (Ф·г <sup>-1</sup> )
1D нанокompозиту PANI-5%AB	6,872	1,62	1,6	520
PANI-MnO <sub>2</sub> -0%AB	3,895	2,18	2,04	409
PANI нановолокона	1,586	3,01	3,0	271

Для PANI-5%AB опір  $R_{ct}$  (1,6 Ом) на межі розділу активних матеріалів і електроліту є нижчим, про що свідчить менший діаметр півкола дуги графіку Найквіста (вставка на рис. 5.22b). У низькочастотній області вертикальна лінія для PANI-5%AB крутіша, ніж для інших двох електродів (рис. 5.22b), що вказує на краще псевдоємнісну поведінку.

Для оцінки придатності до практичного застосування електродного матеріалу PANI-5%AB були зібрані конденсаторні комірки монетного типу (активні матеріали//активне вугілля, електроліт – 1 М розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $C_{sp}$  активного вугілля = 158 Ф·г<sup>-1</sup>). Для порівняння також були виготовлені пристрої з використанням нановолокон PANI і PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB, як позитивні електродні матеріали. Згідно з

теорією балансу заряду, масове відношення двох електродів в комірці може бути розраховане за допомогою наступного виразу:

$$q^+ = q^- = C_{sp} \cdot m \cdot \Delta E \quad (5.8)$$

де  $q^+$  – заряд, що зберігаються на позитивному електроді,  $q^-$  – заряд, що зберігаються на негативному електроді [441]. В такий спосіб обчислювали маси для АСК систем, що відповідало для  $m(\text{PANI})/m(\text{AC})$ ,  $m(\text{PANI-MnO}_2\text{-0\%AB})/m(\text{AC})$  та  $m(\text{PANI-5\%AB})/m(\text{AC})$  значенням 0,89, 0,62 і 0,52, відповідно. На рис. 5.23а представлені криві CV для комірок АСК PANI-AB//AC при різних швидкостях сканування. У межах потенціалів 0-1,4 В виготовлена комірки АСК показує майже прямокутні характеристики CV навіть при високій швидкості розгортки ( $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

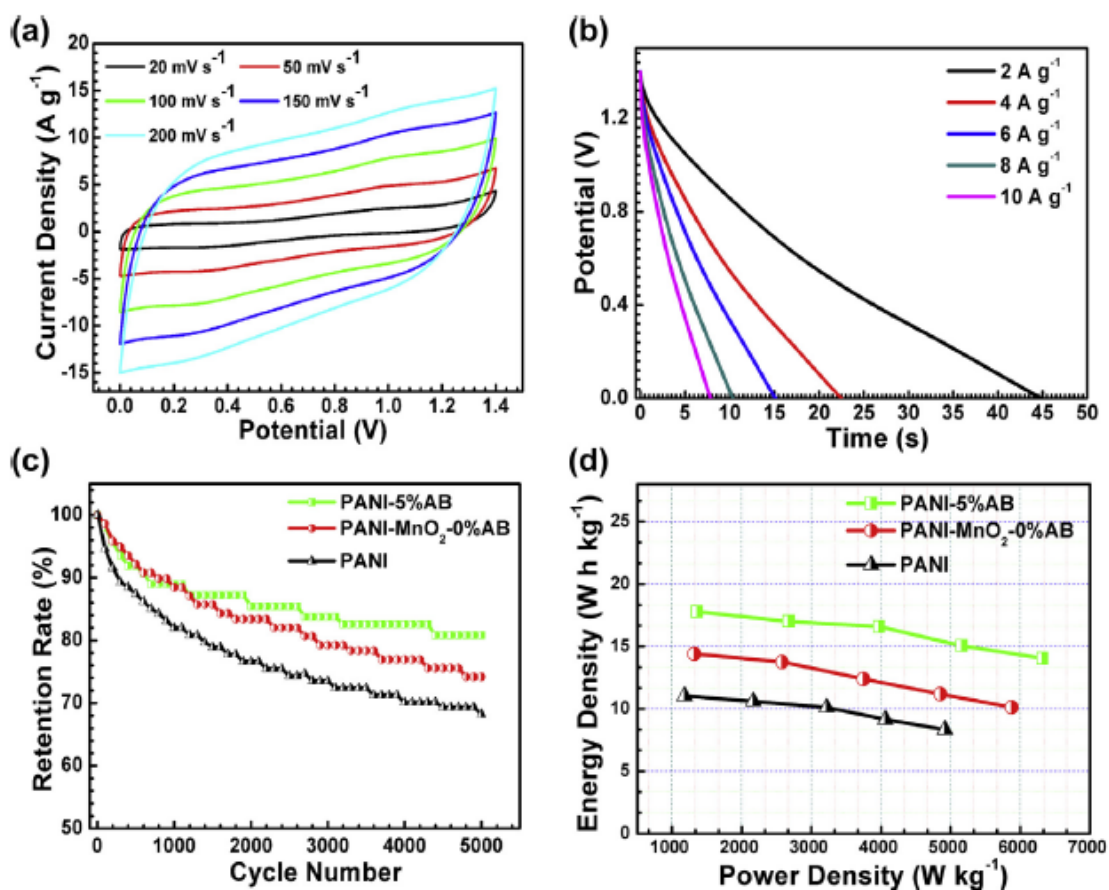


Рис. 5.23. (a) Криві CV для комірок АСК PANI-AB//AC при швидкостях сканування 20, 50, 100, 150, and 200  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; (b) криві GCD для комірок АСК на основі PANI-5%AB при щільності струму 2, 4, 6, 8 і 10  $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$ ; (c) циклічна стабільність конденсаторних пристроїв на основі електродів PANI, PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB і PANI-5%AB протягом 5000 циклів при щільності струму 1  $\text{А} \cdot \text{г}^{-1}$ ; (d) ділянки Регон графіків АСК для комірок на основі PANI, PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB і PANI-5%AB електродів.

Щільність потужності і щільність енергії для трьох різних активних матеріалів може бути оцінена з їх кривих розрядки у відповідності до виразів:

$$E = C \cdot \Delta U^2 / 2M, \quad (5.9)$$

$$P = E / \Delta t \quad (5.10)$$

де:  $C$  – повна ємність комірки АСК,  $\Delta U$  – різниця потенціалів,  $M$  – загальна маса матеріалів електрода,  $\Delta t$  – час розрядки. Рис. 5.23b показує криві часу розрядки для комірок PANI-5%AB//AC АСК при щільності струмів 2, 4, 6, 8 і  $10 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ . Обраховані щільності потужності і щільність енергії склали  $1361 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$  та  $17,8 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$  при щільності струму  $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  і  $6320 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$  та  $14,1 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$  при щільності струму  $10 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно. Ці значення потужності і щільність енергії PANI-5%AB є більш високі ніж для електродів PANI і PANI-MnO<sub>2</sub>-0%AB, що демонструє рис. 5.23d. Таким чином, комбінування PANI з AB може стати ефективним шляхом для розробки промислових пристроїв АСК на основі поліанілінів.

Наступною розробкою для АСК були змішані пористі наноккомпозити на основі системи CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, які отримано у вигляді агломератів наночастинок із діаметром  $5 \pm 2 \text{ нм}$ . Такі системи визначаються високим синергетичним ефектом, що забезпечує хорошу ємність і стабільність в умовах агресивного лужного середовища.

Синтез CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наноккомпозитів і CoO наносфер здійснювали шляхом взаємодії ацетату кобальту з гідроксидом натрію в розчині абсолютного етанолу. Типові експерименти були проведені за наступною схемою: спочатку готували розчин А, розчиняючи 0,800 г ацетату кобальту в 40 мл абсолютного етилового спирту при інтенсивному перемішуванні протягом 2 год. Інший розчин (розчин В) отримували розчиненням 0,256 г гідроксиду натрію у 40 мл абсолютного етилового спирту. При інтенсивному перемішуванні розчин В по краплям додавали до розчину А, що призводило до утворення темної дисперсії. Після завершення змішування інтенсивне перемішування продовжували ще 3 год. і переносили отриману дисперсію у тефлоновий стакан на 100 мл сталюого автоклава. Сольвотермальний процес проводили при  $160^\circ\text{C}$  протягом 8 год. та після охолодження до кімнатної температури темний осад відділяли шляхом центрифугування Його кілька разів

промивали абсолютним етанолом та висушували на повітрі при 80°C. В результаті було отримано  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  нанокompозит. Одержання  $\text{CoO}$  наносфер проведено за такою ж схемою за виключенням того, що осадження проводили 0,4369 г аміаку (для отримання розчину В необхідну кількість 25 мас.% аміаку додавали до спирту).

При виготовленні електродів для СК отримували композитний матеріал: змішували синтезовані наночасточки з ацетиленовою сажею та дисперсним PTFE у масовій пропорції 8:1:1. Для поліпшення перемішування було додано невелику кількість деіонізованої води і одержану суспензію наносили на спінений нікель, запресовували під тиском 10 МПа і висушували електроди (75°C, 24 год.). Навантаження активної речовини складало  $2,0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ . АСК монетного типу виготовляли на основі зазначених електродів та електрода з активованого вугілля (АС) як анод і катод, які розділяли сепаратором CR2032. Оптимальне масове відношення  $m(\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4)/m(\text{АС})$  становило близько 1,32, що обчислено за теорією балансу заряду (рівняння 5.8). В якості електроліту використано 3 М розчин  $\text{KOH}$ .

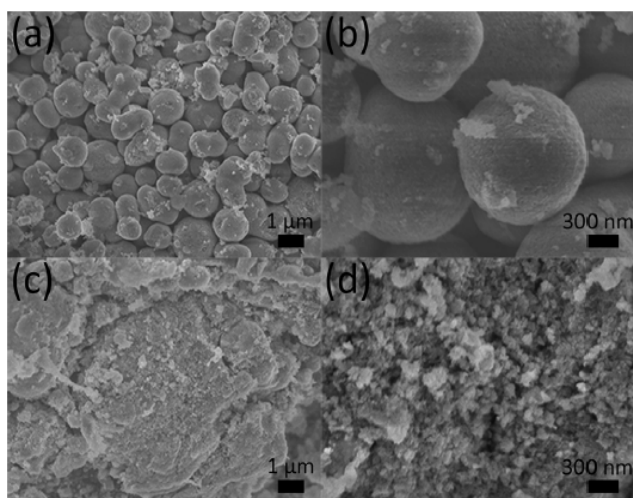


Рис. 5.24. Мікрофотографії СЕМ при різному збільшенні для (а і b)  $\text{CoO}$  сфер та (с і d)  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  композиту.

щільними і шорсткими. У випадку нанокompозитів  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 5.24c) морфологія інша – спостерігаються великі агломерати наночастинок. Вони розташовуються хаотично і утворюють відносно пухку структуру (рис. 5.24d), що в принципі сприяє збільшенню ефективної поверхні.

Попередньо особливості мікроструктури отриманих матеріалів вивчали методом електронної мікроскопії. З мікрофотографій СЕМ видно, що сфери  $\text{CoO}$  мають діаметр від декількох сотень нанометрів до декількох мікрометрів (рис. 5.24a). При збільшенні (рис. 5.24b) стає помітним, що кожна сфера складається з численних крихітних наночастинок  $\text{CoO}$ , які щільно прилягають одна до іншої. Відповідно, поверхні сфер  $\text{CoO}$  є дуже



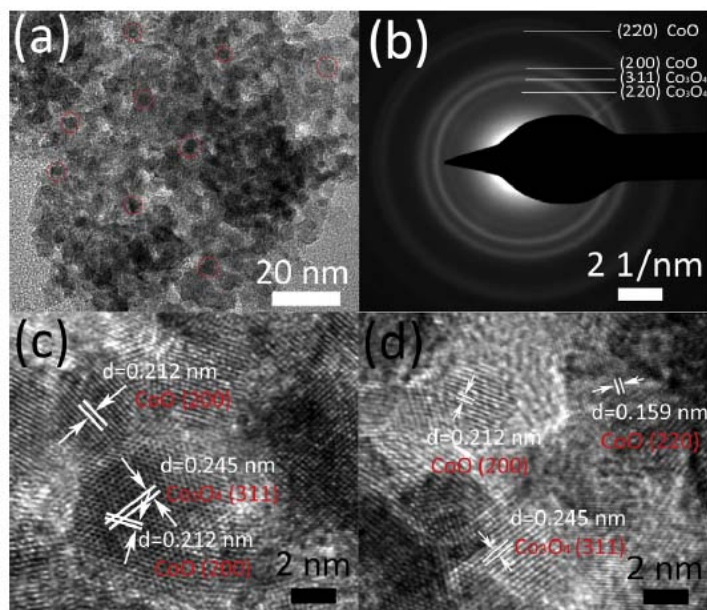


Рис. 5.25. (а) Мікрофотографія ПЕМ та (б) відповідна електронограма, а також (с і d) мікрофотографії ПЕМ високої роздільної здатності для  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  композита.

Результати досліджень композиту  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  методом ПЕМ (рис. 5.25а) виявили, що дрібні наночастинки мають середній діаметр  $5 \pm 2$  нм. Дифракційна картина електронів (рис. 5.25b) підтверджує полікристалічну природу композиту. Концентричні дифракційні кільця (у послідовності з середини назовні) можуть бути віднесені до кристалографічних площин (220), (311) у  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і (200), (220) для  $\text{CoO}$  [442,443], що додатково вказує на співіснування

$\text{CoO}$  і  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в композитах. Цей висновок корелює з результатами ПЕМ високої роздільної здатності (рис. 5.25с,d) – міжатомні відстані 0,212 нм і 0,159 нм відповідає кристалографічним площинам  $\text{CoO}$  (200) і (220) [442], а крок ґратки 0,245 нм близький до значення 0,2437 нм площини (311) в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 43-1003).

Висновки ПЕМ підтверджуються результатами РФА (рис. 5.26а). Для  $\text{CoO}$  сфер дифрактограми співпадають з кубічною фазою  $\text{CoO}$  (JCPDS 48-1719), тоді як для  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  композиту з'являється додатково  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 43-1003). Рефлекси від  $\text{CoO}$  є досить вузькі у порівнянні з рефлексами  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , що свідчить про більший розмір кристалітів  $\text{CoO}$  (обидві фази належать до кубічної сингонії).

Поверхневі характеристики для  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoO}$  зразків досліджено методом BET (рис. 5.26b). Для обох зразків характерний IV тип ізотерми адсорбції-десорбції з гістерезисом в діапазоні 0,4–1,0  $P/P_0$ , що вказує на одночасну наявність мезопор і макропор. Площі поверхні склали 186,27 та 61,86  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  для  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoO}$ , відповідно. Криві розподілу розмірів пор (вставка на рис. 5.26b) вказують, що для обох зразків він є неоднорідним між мезо- і макропорами. В той же час розмір

більшості мезопор в обох випадках знаходиться в діапазоні 3-8 нм, що вказує на можливість гарної дифузії у такі пори гідроксильних груп електроліту.

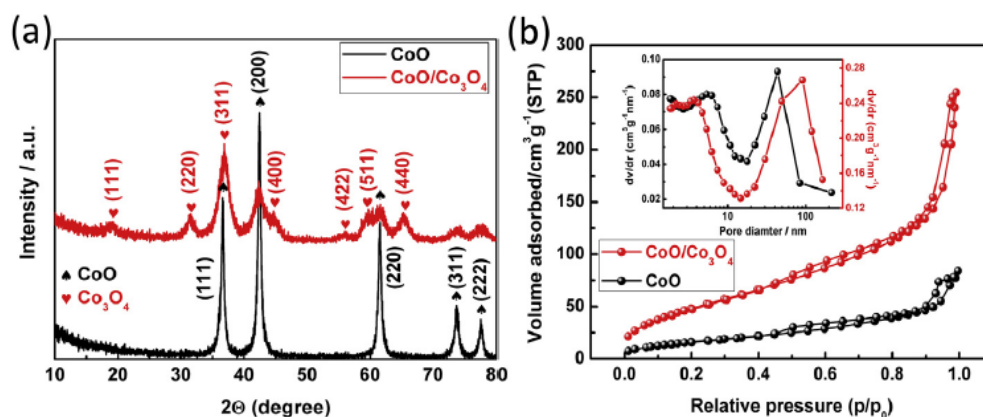


Рис. 5.26. (а) Результати РФА та (b) вимірювань сорбції-десорбції азоту для CoO сфер та CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> композита (вставка: криві розподілу пор).

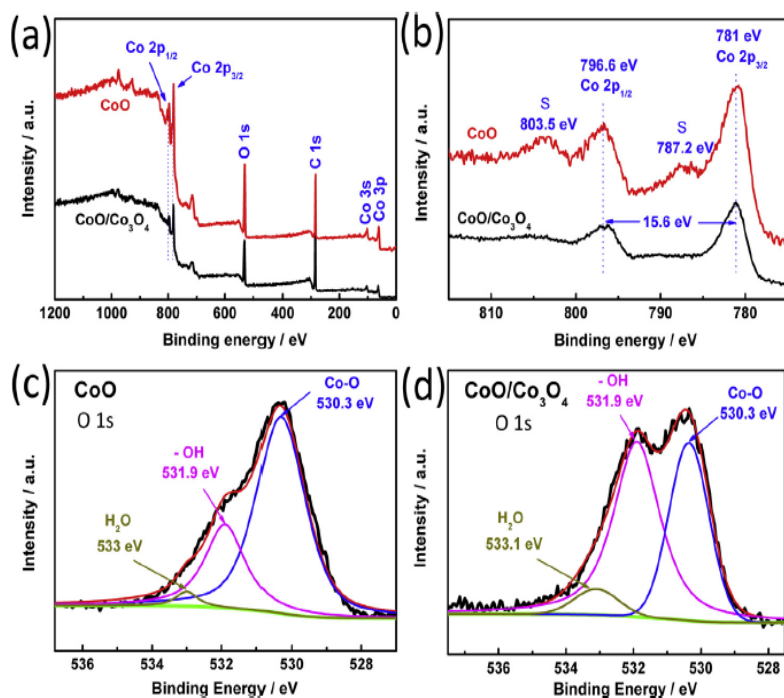


Рис. 5.27. Результати РФЕС для CoO сфер та CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> композита: (а) загальний вигляд РФЕС; (b) збільшена ділянка РФЕС для Co 2p; (c) ділянка спектру O 1s для CoO сфер; (d) ділянка спектру O 1s для CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

відсутність цих піків для CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> нанокompозиту передбачає формування на поверхні фази Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [444]. На рис. 5.27c,d показано розщеплення піків для спектрів O1s. Піки при 530,3 і 531,9 еВ можуть бути віднесені до атомів оксигену

РФЕС дослідження для матеріалів CoO і CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наведено на рис. 5.27. В спектрах присутні сигнали від атомів вуглецю, кобальту та оксигену (рис. 5.27a). У спектрах Co 2p (рис. 5.27b) проявляються два піки при 796,6 і 781 еВ, які відповідають станам Co 2p<sub>1/2</sub> і Co 2p<sub>3/2</sub> та мають спін-енергетичне розщеплення 15,6 еВ. Для сфер CoO присутні також два супутні піки при 787,2 і 803,5 еВ, що засвідчує утворення саме CoO, а

кристалічних ґраток CoO або Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і оксигенів гідроксильних груп. Інший пік, при 533 еВ для сфер CoO і 533,1 еВ для CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> композиту зумовлені фізично адсорбованими молекулами води.

Електрохімічне тестування для електродів проводили по трьохелектродній схемі з використанням в якості електроліту 3 М водних розчинів КОН. На першому етапі проводили вольтамперометричне циклювання при різних швидкостях сканування в межах від 0 до 0,4 В (рис. 5.28а-с). Усі CV містять два зворотні піки, які відповідають окисно-відновним процесам, характерним для оксидів кобальту у лужному середовищі, які описуються наступними схемам хімічних перетворень:

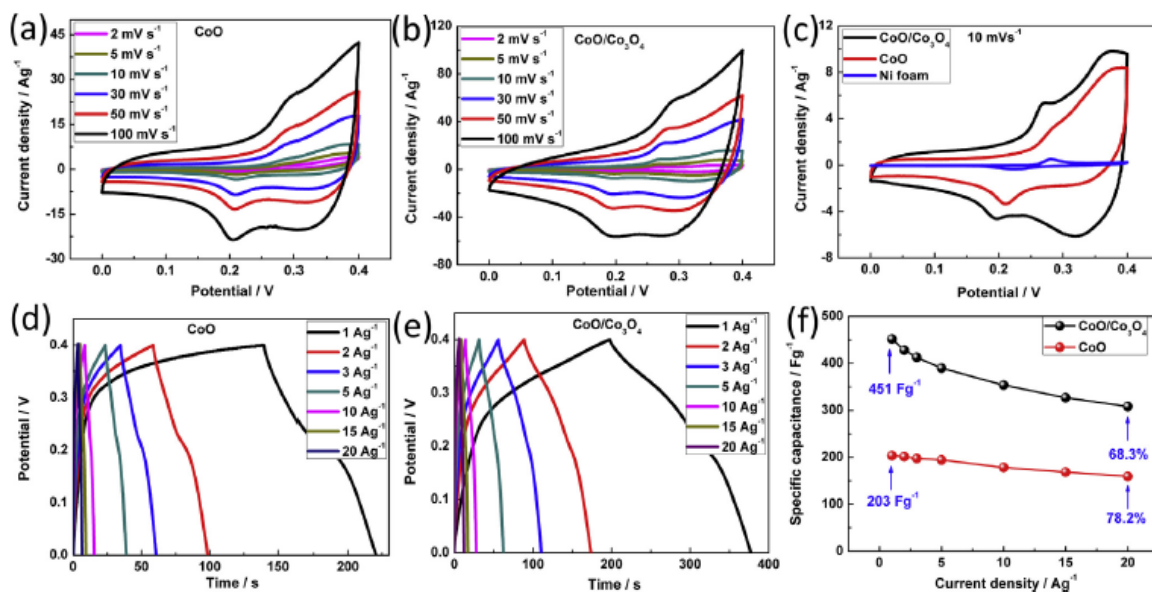
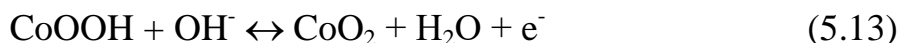
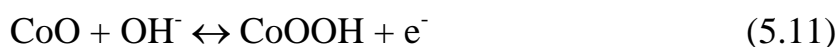


Рис. 5.28. Криві CV для (а) CoO та (б) CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при різних швидкостях сканування; (с) CV для CoO, CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та NF при скануванні 10 мВ·с<sup>-1</sup>; криві GDC для (d) CoO та (е) CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при різній щільності струму; (f) графічне відображення зміни питомої ємності CoO та CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> від щільності струму.

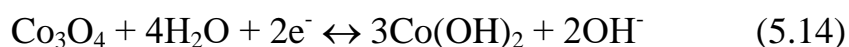
Ділянка CV більш низьких потенціалів відповідає окисно-відновним перетворенням Co (II) ↔ Co (III), а при високих потенціалах, що передують реакції виділення кисню, спостерігаються процеси Co(III) ↔ Co(IV). Зі збільшенням

швидкості сканування положення анодних піків зміщуються в бік більш високих напруг, що може бути пов'язане з ростом внутрішнього опору електрода. Питома ємність  $\text{CoO/Co}_3\text{O}_4$ , визначена за кривими CV при швидкості сканування  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , склала  $436,2 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ , що приблизно в 2 рази вище в порівнянні з  $\text{CoO}$  електродом. Зі збільшенням швидкості сканування питома ємність знижується. Для порівняння, криві CV чистого спіненого нікелю,  $\text{CoO}$  і  $\text{CoO/Co}_3\text{O}_4$  електродів при швидкості сканування  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  наведено на рис. 5.28с. Площа під кривою CV підкладки з  $\text{NiF}$  дуже мала, відповідно внесок у загальну ємність електрода від  $\text{NiF}$  практично відсутній. Інтегрована область CV для електрода  $\text{CoO/Co}_3\text{O}_4$  значно більша, ніж для  $\text{CoO}$ , що вказує на кращі електрохімічні характеристики. Цей результат можна пояснити двома наступними чинниками: 1) відмінності у мікроструктурі – матеріал  $\text{CoO/Co}_3\text{O}_4$  має більшу площу поверхні і менший розмір частинок, що обумовлює більшу кількість поверхнево-активних сайтів для приєднання гідроксильних груп; 2) наявність сильного синергетичного ефекту між  $\text{CoO}$  і  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , який сприяє пришвидшенню Фарадеївського процесу зарядки-розрядки.

Гальваностатичні вимірювання заряду-розряду за різної щільності струму (від 1 до  $20 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ ) виявили, що GDC криві гілок заряду і розряду є симетричними для обох електродів (рис. 5.28d,e). Це ідеальна ситуація для створення СК. Обрахована специфічна ємність для  $\text{CoO/Co}_3\text{O}_4$  склала 451, 389, 353, 326 та  $308 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  при щільності струму 1, 5, 10, 15 і  $20 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно, а у електрода  $\text{CoO}$  специфічна ємність більш низька 203, 194, 178, 168 та  $159 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  при зазначеній зростаючій щільності. Графічне відображення зміни питомої ємності цих електродів від щільності струму наведено на рис. 5.28f.

Випробовування циклічної стабільності  $\text{CoO/Co}_3\text{O}_4$  і  $\text{CoO}$  проводили методом CV сканування для потенціалів від 0 до 0,4 В зі швидкістю розгортки  $30 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  протягом 5000 циклів (рис. 5.29a). Електрод на основі сфер  $\text{CoO}$  показує чудову стабільність щодо циклювання та зберігає специфічні ємності на рівні 99,2% від початкової після проведення 5000 циклів. Поведінка електрода  $\text{CoO/Co}_3\text{O}_4$  є відмінною. Його ємність поступово збільшується протягом перших 1500 циклів, що пояснюється активацією електродного матеріалу (електроліт поступово проникає у

внутрішню область електроду та активує все більше електрохімічно-активних ділянок, що відображається у збільшенні ємності). Подальше циклювання не призводить до суттєвих змін в ємності, а після 5000 повних циклів ємність утримується на рівні 108% від початкової. Криві CV для різних номерів циклів з 5000 циклів показано як вставку на рис. 5.29а. Всі криві показують сильні піки окисно-відновних перетворень, причому для електроду  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  вони підсилюються приблизно до 1500 циклу. Примітно, що поступово також з'являється ще одна пара редокс-пиків з піком відновлення близько 0,27 В. Поява цього піку, скоріш за все пов'язана з наступною зворотною реакцією:



Після тривалого циклювання електроди були промиті та висушені. Ніяких очевидних втрат маси електродного матеріалу знайдено не було. Крім того результати повторного дослідження ПЕМ електроду  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  після 5000 циклів випробовувань також не виявили якихось змін. Це вказує, що цей матеріал є досить вдалим для використання у СК.

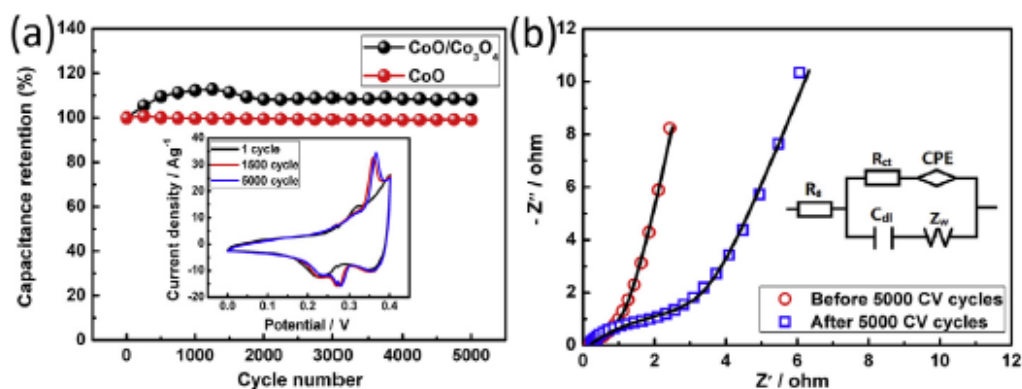


Рис. 5.29. (а) Циклічна стабільність  $\text{CoO}$  та  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  електродів протестована методом CV при швидкості сканування  $30 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (Вставка: CV криві після певної кількості циклів); (б) спектри електрохімічного імпедансу електроду  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  до і після 5000 циклічних випробувань (вставка: еквівалентна схема імпедансу).

Для подальшого визначення електрохімічних властивостей електроду  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  проведено аналіз електрохімічної імпеданс спектроскопії (отримані графіки Найквіста наведено на рис. 5.29б). Вимірювання здійснювали до та після проведення 5000 циклів. Обидва отримані спектри імпедансу майже однакові та

складаються з одного півкола при високих частотах з подальшою лінійною складовою при низькій частоті. Перетин графіку з віссю  $X$  у високочастотній області відповідає еквівалентному послідовному опору ( $R_s$ ). Діаметр півкола відповідає опору перенесення заряду ( $R_{ct}$ ) при проходженні Фарадеївських процесів, а EDLC ( $C_{dl}$ ) – опір на межі розділення електрод/електроліт. Опір Варбурга ( $ZW$ ),  $45^\circ$  нахил частини графіків Найквіста, є результатом частотної залежності дифузія-перенос іонів в електроліті до обсягу електрода, а CPE є постійним елементом фазового кута, що належать до  $ZW$ . Дані для підібраної моделі еквівалентного ланцюга – показані на вставці на рис. 5.29b. Встановлено, що значення  $R_s$  практично однакові (0,16 Ом) для обох спектрів, що свідчить про відмінну електропровідності електрода  $CoO/Co_3O_4$ . Після 5000 циклів електрод демонструє більший опір переносу заряду (4,7 Ом) за рахунок постійного зниження електропровідності електроліту. Однак, електрод  $CoO/Co_3O_4$  продовжує демонструвати незначний дифузний опір навіть після циклювання, що може бути наслідком збільшення його ємності.

Також розглянуто електрохімічні характеристики зібраних АСК. Записані криві CV зі швидкістю сканування  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  для електродів АС і  $CoO/Co_3O_4$  у водному розчині 3 М КОН наведено на рис. 5.30a. Потенційні вікна електродів АС і  $CoO/Co_3O_4$  складають від -1,0 до 0 В і від 0 до 0,4 В, відповідно. Таким чином, виготовлений АСК може працювати у вікні потенціалів до 1,4 В. Криві заряду-розряду окремих електродів, отримані для трьохелектродної схеми наведено на рис. 5.30b. Для активованого вугілля (катод) при зарядці спостерігається типова лінійна залежність накопичення заряду зі зростанням часу, що є типовою характеристикою формування ємності подвійного електричного шару конденсатора.

Крива потенціал-час електрода  $CoO/Co_3O_4$  має майже симетричну форму, що засвідчує високу кулонівську ефективність. Ємності АС і  $CoO/Co_3O_4$ , що розраховані для ділянок розрядки склали 239,9 і 451,4  $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  при  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ , відповідно.

Криві CV при різних швидкостях сканування (від 5 до  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ) оптимізованого АСК  $CoO/Co_3O_4//AC$  зображено на рис. 5.30c. Форма кривих залишається незмінною при зміні швидкості сканування, що свідчить про



електрохімічну стабільність. Рис. 5.30d демонструє гальваностатичні криві GCD АСК  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4//\text{AC}$  при щільності струму 0,2, 0,5, 1, 2 і 5  $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ . Питома ємність АСК при щільності струму 0,2  $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$  становить 38,6  $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ . При цьому, щільність енергії досягає значення 10,52  $\text{Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$  при щільності потужності 140  $\text{Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$  та залишається на рівні 3,72  $\text{Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$  при 4059  $\text{Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Таким чином, отриманий  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  наноматеріал є перспективним у плані практичного використання для виробництва ефективних асиметричних суперконденсаторів.

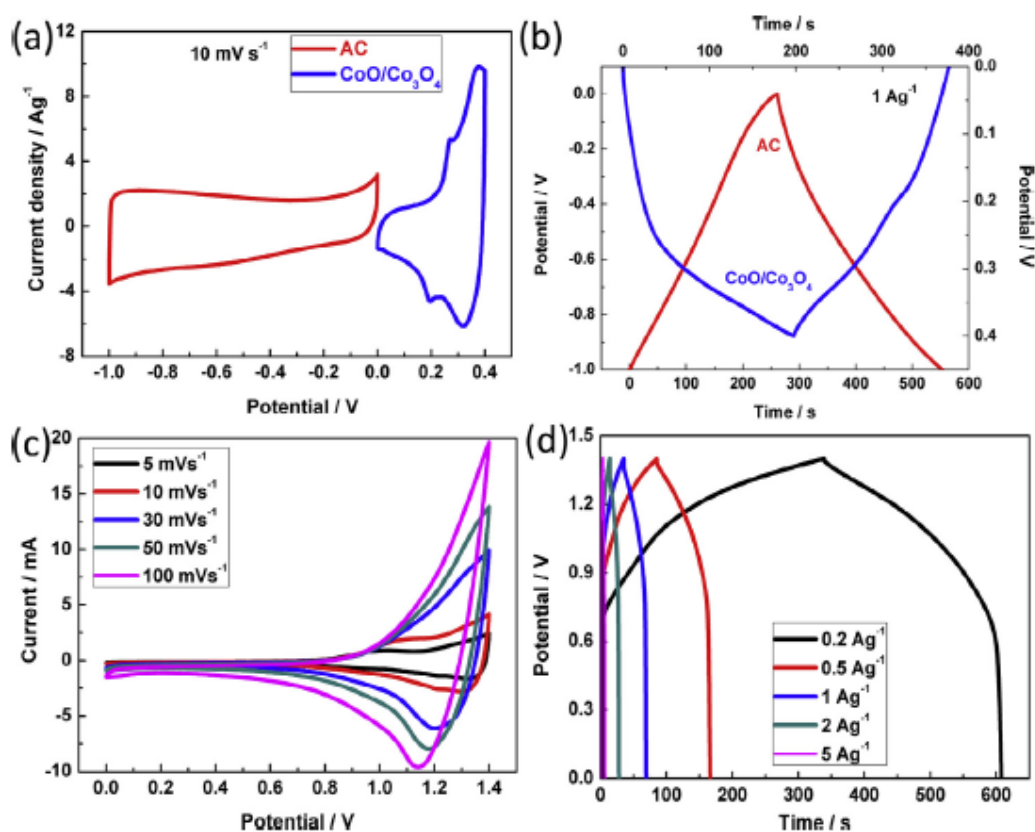


Рис. 5.30. (a) Криві CV для електродів АС і  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  при скануванні  $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ; (b) GCD криві при щільності струму  $1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (трьохелектродна схема вимірювань з  $\text{Hg}/\text{HgO}$  електродом порівняння в  $3 \text{ М KOH}$ ); (c) криві CV при різних швидкості сканування (від 5 до  $100 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ); (d) GCD криві при різних щільності струму для  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4//\text{AC}$  асиметричного СК.

### 5.3. Висновки до розділу 5

1. Запропоновано нову стратегію вирощування 2D вертикально орієнтованих листоподібних наноструктур  $\text{MnO}_2$  на поверхні струмопровідних підкладок для



створення нового покоління суперконденсаторів. Показано, що використання хелатуючих реагентів у водних розчинах дозволяє регулювати швидкість осадження мікроструктури при одночасному підборі необхідного температурного режиму, що надає можливість одержання наноструктурування з хорошою однорідністю. Виявлено, що збільшення часу осадження є сприятливим фактором для формування 2D-структур з більшою поверхнею та поліпшеними електрохімічними характеристиками. Отримані за запропонованими принципами електроди на основі  $\delta\text{-MnO}_2$  демонструють високу ємність (на рівні  $325 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  при щільності струму  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ ) та значною стійкістю циклу заряд-розряд, що передбачає можливість їх використання у АСК.

2. Розроблено принципи отримання композитних 2D-наноструктур, що полягають у послідовному вирощуванні первинної шаруватої наноструктури з послідовним осадженням на її поверхні ультратонких нанолистів наступного матеріалу. На прикладі системи  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  показано, що такі комбіновані матеріали визначаються надзвичайно високою питомою поверхнею і великою кількістю активних сайтів, які можуть бути ефективно використані при електрохімічних перетвореннях. Зазначений тип морфології є сприятливим для дифузії іонів у водних суперконденсаторах, а зібрані пристрої АСК на основі  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  нанокompозитів демонструють високу енергетичну ємність.

3. Показано, що для одержання електродів на основі поліанілінів у композиціях з вуглецем для СК вдалим підходом є застосування принципів шаблонного вирощування наноструктур. Зокрема, використання 1D  $\text{MnO}_2$  нанотрубок як первинних шаблонів дозволяє синтезувати структуровані композиції поліанілінів з вуглецем із поліпшеними електрохімічними властивостями, в першу чергу підвищити гнучкість, площу поверхні та стійкість електродного наноматеріалу у процесі зарядка-розрядка. Це окреслює нові шляхи створення ефективних та стійких матеріалів для сучасних СК на основі поліанілінів.

4. Розроблено нові нанокompозити типу  $\text{CoO/Co}_3\text{O}_4$  з високою площею поверхні і пористістю та встановлено особливості їх формування в залежності від умов одержання. Для отриманих композитів характерна висока питома ємність (на

рівні  $451 \text{ Ф} \cdot \text{гр}^{-1}$ , щільність струму  $1 \text{ А} \cdot \text{гр}^{-1}$ ) у поєднанні з надзвичайно високою стабільністю зарядка-розрядка, а їх працездатність підтверджена зібраними модельними пристроями АСК  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4//\text{AC}$  (потенційне вікно  $1,4 \text{ V}$ ) з хорошими значеннями ємності, енергії і щільності потужності. Поєднання простоти одержання та відносно невисокої вартості  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  нанокompозиту, вказує на перспективи практичного використання цього матеріалу для АСК.

## РОЗДІЛ 6

### НАНОСТРУКТУРОВАНІ КАТАЛІЗАТОРИ ДЛЯ ЕНЕРГЕТИКИ

У огляді літератури зазначалося, що перетворення енергії від джерел відновлюваної енергетики (сонячна енергетика, енергія вітру та т.і.) у інші форми палива є одним з найперспективніших підходів при зберіганні і транспортуванні енергоресурсів. Розклад води на кисень та водень вважається основною стратегією для отримання ідеально екологічно чистого палива – водню [130-133]. Пріоритетними у цьому напрямку є дві технології – електроліз води з використанням електричного струму та безпосереднє розщеплення води завдяки фото-електрохімічним реакціям у сонячній енергетиці. В той же час, на практиці для підтримання реакції розщеплення води на кисень і водень потрібно більше значення напруги порівняно з теоретичним значенням у 1,23 В. Зниження бар'єру перенапруги можливо при використанні електрокаталізаторів, однак найбільш ефективними і стабільними з них є благородні метали чи їх оксиди (Pt, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>) [135-138]. Висока вартість цих металів суттєво перешкоджає широкому комерційному впровадженню технології електролізу. Тому за останній час значні зусилля дослідників спрямовані на розробку каталізаторів розкладу води на основі сполук 3d-металів, які зарекомендували себе як чудова альтернатива. В першу чергу інтерес представляють електрокаталізатори виділення кисню, так як саме цей процес вважається критичною ланкою [134]. Наноструктурування сполук 3d-металів дозволяє суттєво поліпшити властивості таких каталізаторів. Крім того, наноструктуровані каталізатори також мають високий потенціал для вирішення іншої проблеми енергетичної сфери, а саме знешкодження шкідливих викидів у атмосферу (оксиду карбону (II), нітрозних газів, сажі та ін.). Даний розділ роботи розглядає особливості одержання та результати досліджень наноструктурованих каталізаторів для різних сфер енергетики.

### 6.1. Наноструктури на основі фосфідів кобальту та нікелю для електрокаталітичного розкладу води.

Серед сполук з біфункціональними каталітичними властивостями одне з чільних місць займають фосфіди та халькогеніди [152-159]. Відповідно, у даному підрозділі розглянуто методи одержання та результати досліджень властивостей наноструктурованих біфункціональних електрокаталізаторів на основі фосфідів полівалентних металів, а саме кобальту та нікелю.

Відмінні каталітичні характеристики фосфідів перехідних металів зазвичай пов'язують з одночасною присутністю різних типів протон- та гідроген акцепторних сайтів на їх поверхні. Однак, значна кількість різносторонніх факторів впливу на каталітичну активність матеріалу не дозволяє дати однозначний прогноз щодо потенціалу його практичного використання як електрокаталізатора. Тому, у цій роботі було лише якісно оцінено декілька з них: 1) зміни в морфології наноструктури з метою збільшення загальної площі поверхні з активними каталітичними ділянками; 2) принцип поєднання електрокаталізатора з електродом-колектором, який забезпечує ефективний електронний транспорт з мінімальним опором; 3) створення мультиелементних структур для реалізації синергії.

За останні роки було показано, що наночастинки та нанолисти у системі Ni-Co-P проявляють винятково високу електрокаталітичну активність відносно OER та HER процесу [170,171]. З іншого боку, одержання структур у вигляді нанодроподібних масивів сприяє додатковому збільшенню каталітичної активності та стійкості [169]. Базуючись на зазначених результатах, на першому етапі роботи було ретельно розглянуто вплив умов синтезу на морфологію наноструктур у системі Ni-Co-P.

Для одержання наноструктурованих фосфідів нікелю-кобальту застосовано гідротермальних синтез. Отримання первинних наноструктур здійснювали у тефлонових стаканах сталюого автоклаву. В якості вихідних реагентів використано нітрати нікелю та кобальту, фторид амонію та карбамід. Реагенти у різних пропорціях при перемішуванні розчиняли у 40 мл дистильованої води та переносили

розчин у автоклав об'ємом 80 мл. Як основа для росту наноструктури, в автоклав також поміщали пластини спіненого нікелю розміром  $1 \times 4 \text{ см}^2$ . Проводили нагрів при  $120^\circ\text{C}$  протягом 6 год. з послідуєчим охолодженням до кімнатної температури. Це призводило до формування наноструктурованих Ni-Co-карбонат/гідроксидів на поверхні NF (надалі позначається як NiCo-CH-NWAs/NF, де NWAs – наноформа загострених дрітоподібних масивів). На другому етапі синтезу підкладку NF з отриманою наноструктурою у керамічному човнику поміщали до трубчатої печі поруч з човником наповненим  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  та нагрівали у атмосфері аргону до  $300^\circ\text{C}$  за 3 год. Термічний розклад  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  за таких умов призводив до утворення фосфіну, який у наслідок реакції з Ni-Co-карбонат/гідроксидами перетворював останні у фосфідну форму (надалі NiCoP-NWAs/NF електрод). Загальну схему такого процесу показано на рис. 6.1.

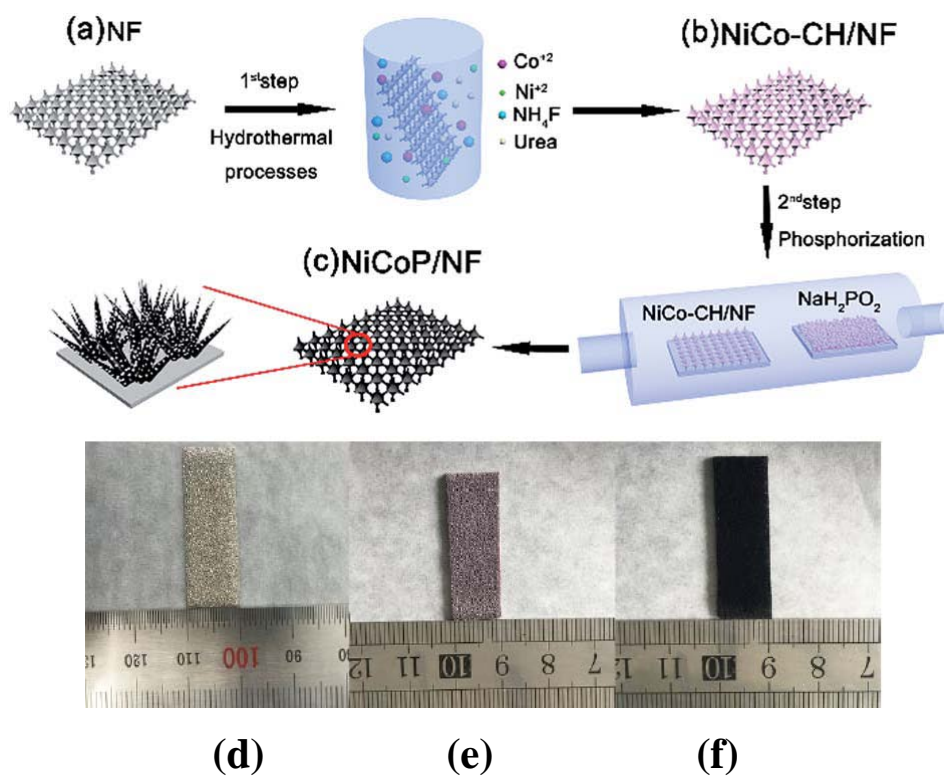


Рис. 6.1. Етапи отримання Ni-Co-фосфідних наноструктур на поверхні спіненого нікелю та фотографії електродів: (a) формування Ni-Co-карбонат/гідроксидної наноструктури в умовах гідротермального синтезу; (b-с) фосфоризація, що призводить до утворення Ni-Co-фосфіднів; (d) вихідний NF електрод; (e-f) NiCo-CH-NWAs/NF та NiCoP-NWAs/NF електроди.

Для розробки і вдосконалення технічних прийомів отримання наноструктур NiCo–CH було проведено додаткові дослідження. Аналіз літературних даних [169,170,445-447] дозволяє дійти висновку, що морфологія наноструктури буде залежити від швидкості осадження оксидів/гідроксидів. Зокрема, можливе утворення 1D чи 3D "їжако-подібних" нанодротів [445] або ділянок конусоподібних нанодротів [169]. Натомість, повільне осадження призводить до формування 2D наносіток [170]. Відповідно, впливати на морфологію NiCo–CH наноструктури можливо змінюючи умови осадження, тобто змінюючи концентрації вихідних реагентів, температуру, площу підкладки для осадження, а також наявністю і концентрацією додаткових реагентів (наприклад NH<sub>4</sub>F). Для підтвердження таких можливостей було проведено декілька серій експериментів по вирощуванню NiCo–CH наноструктур.

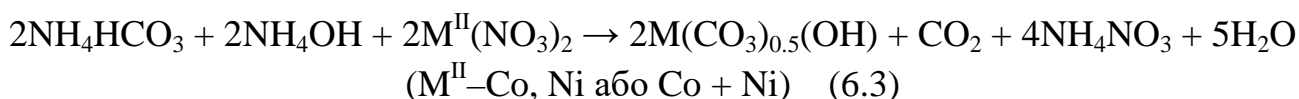
Утворення NiCo–CH на NF є результатом взаємодії солей кобальту (нікелю) і компонентів гідролізу карбаміду. Рівняння гідролізу карбаміду є наступним:



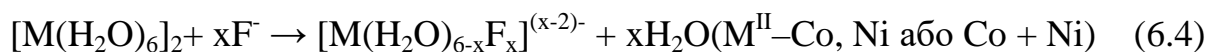
У закритій системі (гідротермальні умови) встановлюється рівноважний стан:



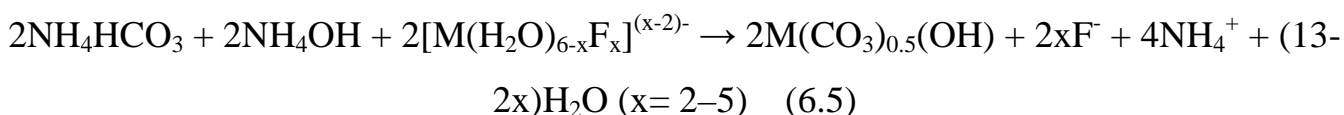
Подальше осадження Co (або Ni)–CH відображає наступне рівняння:



Якщо у розчині присутні додаткові реагенти (у нашому випадку NH<sub>4</sub>F), як наслідок взаємодії NH<sub>4</sub>F та M<sup>II</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> будуть формуватися достатньо стійкі комплексні сполуки:



та, відповідно, рівняння (6.3) необхідно модифікувати наступним чином:



Швидкість гідролізу карбаміду (рівняння (6.2)) є обмежуючим фактором відносно подальшого проходження реакцій (6.3) або (6.4). Таким чином, збільшення початкової концентрації карбаміду кількісно відображається у підвищенні

концентрації продуктів його гідролізу, що повинно стимулювати ріст нанодртоподібної структури. Для перевірки цього припущення, ми варіювали вміст карбаміду у початковому розчині. Одержані зразки аналізували з використанням СЕМ (рис. 6.2). Загострені масиви нанодротів були отримані у випадку концентрації карбаміду 25 ммоль (рис. 6.2a,d). Зменшення концентрації карбаміду до 15 ммоль призводило до формування 2D наносіток з нанодротів (рис. 6.2b,e), а при значеннях 10 ммоль спостерігалися лише 2D наносітки (рис. 6.2c,f).

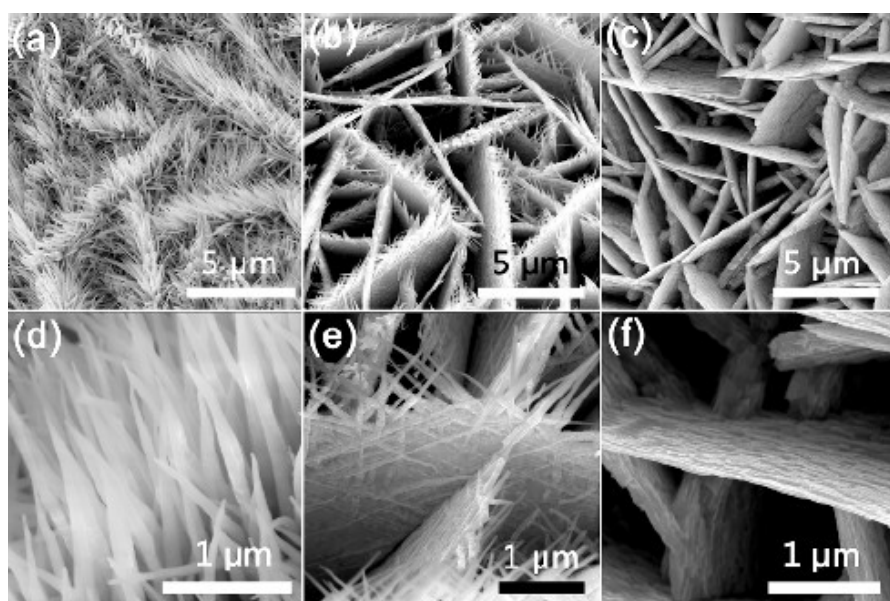


Рис. 6.2. Зображення СЕМ NiCo–P наноструктур, що одержані при різному вмісті карбаміду у розчині: (a,d) 25 ммоль; (b,e) 15 ммоль; (c,f) 10 ммоль.

Згідно дослідження [446] концентрація  $\text{NH}_4\text{F}$  у розчині значно впливає на морфологію наноструктур (осадження NiCo-CH відображає схема (6.5)). Таким чином, вплив на отримання морфологічної форми може бути здійснено з використанням одночасно декількох факторів. Оптимізація підбору концентрацій обох реагентів (карбамід та  $\text{NH}_4\text{F}$ ) дозволила нам одержати NiCo-CH композицію у вигляді загострених дрітоподібних масивів. Саме ця морфологія була обрана для подальших більш детальних досліджень електрокаталітичних властивостей, так як таке структурування забезпечує ряд переваг, а саме: високу гідрофільність, максимальну площу поверхні та мінімальний контактний опір.

У відповідності до схеми синтезу (рис. 6.1) для вимірювання електрохімічних характеристик було одержано три типи електродів: NiCoP-CH-NWAs/NF,  $\text{Co}_2\text{P}$ -CH-



NWAs/NF та  $\text{Ni}_2\text{P-CH-NSAs/NF}$ . За результатами РФА  $\text{NiCoP-CH-NWAs/NF}$  (рис. 6.3a) ізоструктурний до  $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS: 48-0083). Таким чином, заміщення кобальту нікелем не призвело до змін у структурі, що узгоджується з літературними даними [445]. Мікроструктуру отриманих загострених нанодротів для  $\text{NiCo-CH}$  показано на рис. 6.3b,c.

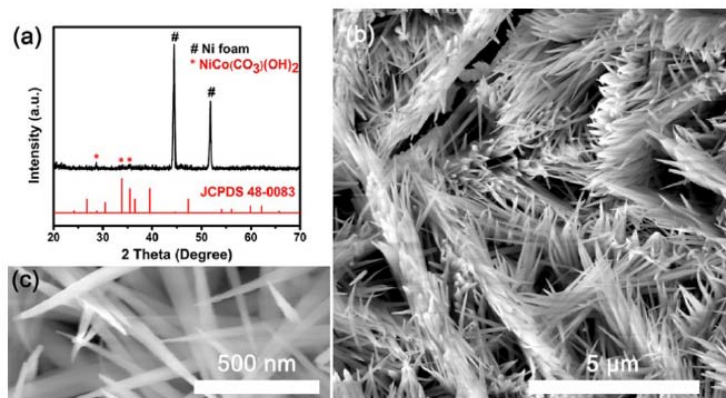


Рис. 6.3. Результати РФА (a) та СЕМ (b,c) для  $\text{NiCoP-CH-NWAs/NF}$ .

Як показали СЕМ дослідження, подальша фосфоризація одержаних зразків не порушує їх мікроструктуру (рис. 6.4a,b). Фотографії СЕМ високої роздільної здатності виявили, що нанодрооти  $\text{NiCoP}$  діаметром 80-150 нм і довжиною кілька мікрометрів розташовані перпендикулярно

підкладці електрода та мають загострені кінчики (рис. 6.4c).

Це також підтверджують дослідження ПЕМ для окремих нанодротів (рис. 6.4d). Вставка на рис. 6.4d показує наявність чисельних бульбашок на поверхні нанодроту, які утворилися внаслідок дегідратації у процесі фосфоризації, що також спостерігалось й іншими дослідниками для подібних систем [445]. Утворення бульбашок на поверхні нанодроту збільшує його загальну площу, що є сприятливим фактором для електрокаталітичної активності. ПЕМ високої роздільної здатності та електронографія (рис. 6.4e) засвідчили формування структури фосфідного типу: міжплощинні відстані у кристалічній ґратки 0,22, 0,20 і 0,19 нм проіндексовано як відповідні до площин (111), (201) і (210) у  $\text{NiCoP}$ . Утворення фосфіду також підтверджує елементний аналіз у варіанті картування елементів рис. 6.4f).

Формування кристалічної ґратки фосфідів також підтверджено результатами РФА як для  $\text{NiCoP-NWAs/NF}$  (рис. 6.5a), так і у випадку  $\text{Co}_2\text{P-NWAs/NF}$  та  $\text{Ni}_2\text{P-NSAs/NF}$  (рис. 6.6). Для всіх отриманих фосфідів дифракційні дані повністю узгоджуються з наведеними у структурних базах даних (рис. 6.5a та 6.6).

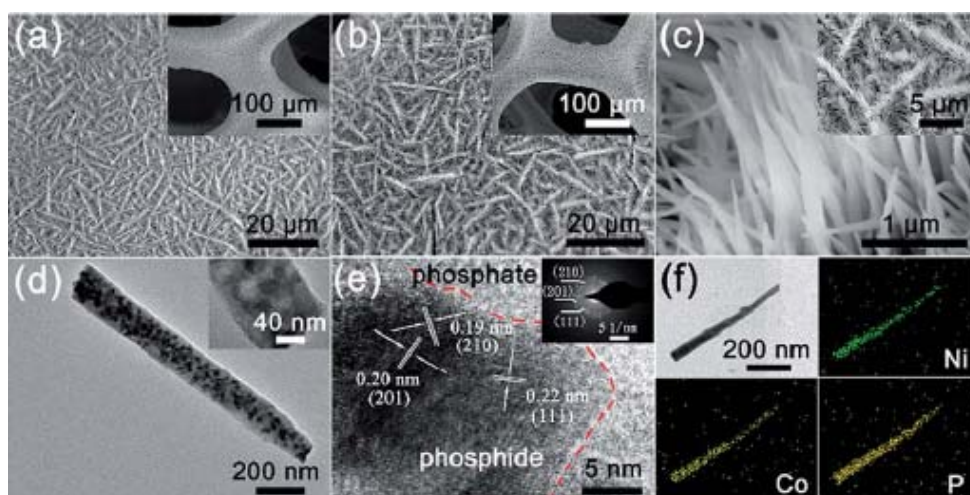


Рис. 6.4. СЕМ та ПЕМ дослідження наноструктурованих зразків: СЕМ для (a) NiCo-CH/NF, (b) NiCoP-NWAs/NF, (c) NiCoP-NWAs/NF (висока роздільна здатність); ПЕМ для (d) відокремлених нанодротів NiCoP, (e) NiCoP (висока роздільна здатність); (f) картування елементів згідно EDX аналізом для NiCoP нанодротів.

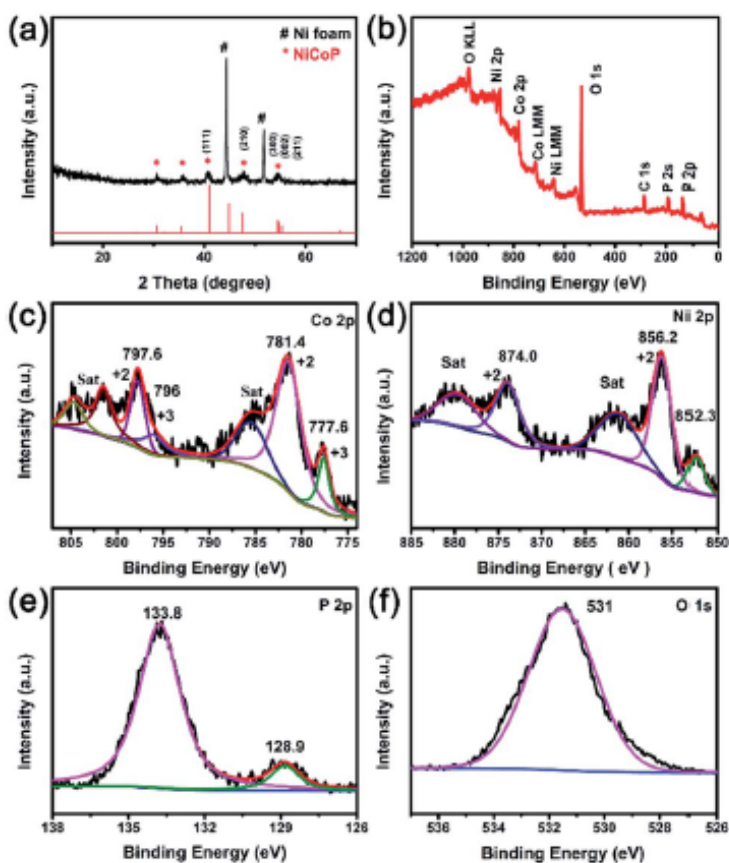
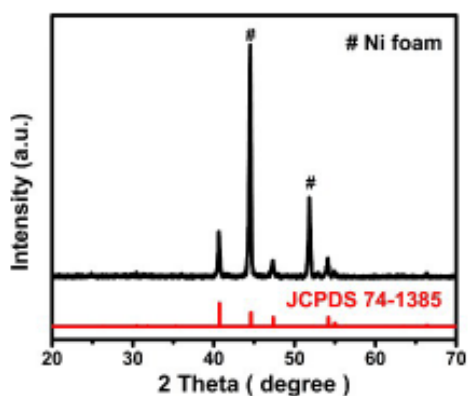


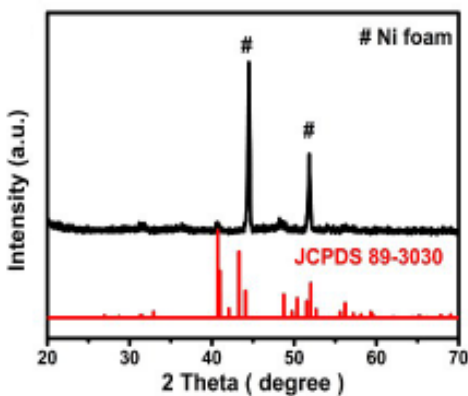
Рис. 6.5. Результати РФА та РФЕС для NiCoP-NWAs/NF електрода: (a) РФА; (b) РФЕС та спектри високої роздільної здатності для (c) Co 2p, (d) Ni 2p, (e) P 2p, (f) O 1s.

Для подальшого контролю поверхневого складу та хімічного стану елементів на поверхні нанодротів використано РФЕС. Одержані результати для NiCoP-NWAs/NF наведено на рис. 6.5b-f. Загалом РФЕС виявив піки від Ni, Co, P і O (рис. 6.5b). У спектрі Co 2p спостерігається два основних піки при 777,6 і 781,4 еВ та один супутній пік при 785,6 еВ, зумовлені розщепленням спін-орбітального стану Co 2p<sub>3/2</sub>. Поява одного піку при 797,6 еВ зі супутнім піком при 802,9 еВ слід розглядати також як наявність спін-орбітального стану Co 2p<sub>1/2</sub>.

(рис. 6.5с). Аналіз літератури вказує на те, що наявність супутніх піків Co 2p обумовлена тим, що частина кобальту перебуває у стані  $\text{Co}^{3+}$  [448]. У РФЕС Ni 2p наявний характерний дублет при 856,2 eV і 874,0 eV з двома супутніми піками (рис. 6.5d), що найкращим чином корелює з наявністю йону  $\text{Ni}^{2+}$ , а додатковий пік при 852,3 eV пов'язано з присутністю металічного нікелю від NF електроду. Для спектрів фосфору 2p спостерігається два піки в області 128,9 і 133,8 eV (рис. 6.5e). Положення піку при 128,9 eV характерне для фосфідів металів, що за енергією є трохи меншим, ніж для чистого фосфору. В той же час пік при 133,8 eV відноситься до окисленої форми фосфору, яка виникає у наслідок поверхневого окиснення NiCoP на повітрі [175]. Останній висновок підтверджує наявність РФЕС атомів оксигену: у спектрі O 1s спостерігається пік при 531.0 eV, який є наслідком присутності зв'язків P–O (рис. 6.5f).



(a)



(b)

Рис. 6.6. Результати РФА для (a)  $\text{Co}_2\text{P}$ -NWAs/NF та (b)  $\text{Ni}_2\text{P}$ -NSAs/NF.

Подальші дослідження електрокаталітичної активності отриманих наноструктур проводили у трьохелектродній комірці (електрод порівняння Hg/HgO) у попередньо насичених аргеном розчинах 1 М КОН.

Результати електрохімічного тестування для процесу HER представлено на рис. 6.7. Як видно з рис. 6.7а, електрод NiCoP-NWAs/NF при перенапрузі 104 мВ здатен забезпечити щільність струму  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , а при щільності струму  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  перенапряга виділення водню склала 197 мВ. Отримані значення перенапруги є одними з найкращих для подібних електрокаталізаторів реакції HER у

лужному середовищі (табл. 6.1). Результати вимірювання перенапруги для

електродів  $\text{Co}_2\text{P-NWAs/NF}$  та  $\text{Ni}_2\text{P-NSAs/NF}$  показали гірший результат (приблизно на 30 та 50 %, відповідно, табл. 6.1), а електрод  $\text{NiCo-CH-NWAs/NF}$  продемонстрував невисоку каталітичну активність (перенапряга вища приблизно на 125 мВ у порівнянні з  $\text{NiCoP-NWAs/NF}$ ). Як і очікувалося,  $\text{Pt/C}$  каталізатор має більш низьку перенапрягу (близько 65 мВ), а NF дуже високу при щільності струму  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (рис. 6.7a). Оцінка електрохімічної активної поверхні для всіх електродів було проведено методом циклічної вольтамперометрії (вікно потенціалів від 0,64 до 0,5 В при швидкості сканування від 10 до  $60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Отримані значення для  $\text{NiCoP-NWAs/NF}$ ,  $\text{Co}_2\text{P-NWAs/NF}$  та  $\text{Ni}_2\text{P-NSAs/NF}$  електродів склали 42,3, 35,0, і  $26,7 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-2}$ , відповідно. Це передбачає більшу електрохімічну ємність саме для  $\text{NiCoP-NWAs/NF}$  електроду.

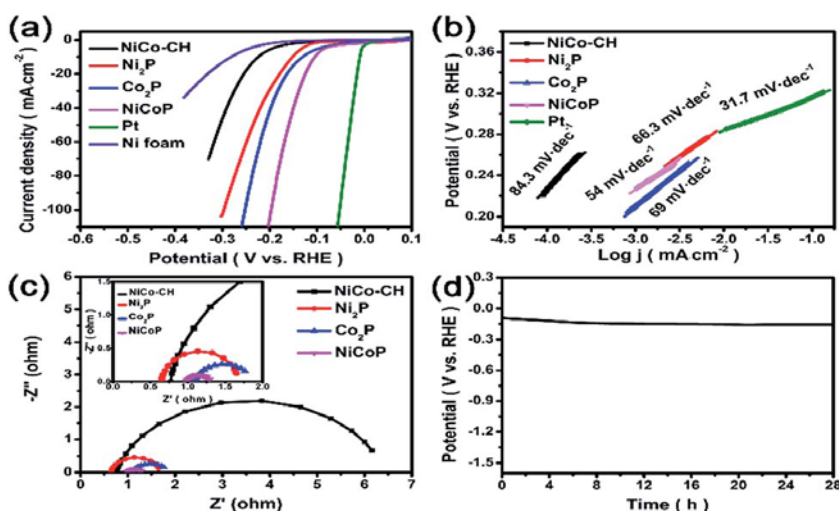


Рис. 6.7. Електрохімічне тестування реакції HER для отриманих електродів: (a) поляризаційні криві  $\text{NiCoP-NWAs/NF}$ ,  $\text{Co}_2\text{P-NWAs/NF}$ ,  $\text{Ni}_2\text{P-NSAs/NF}$ ,  $\text{NiCo-CH-NWAs/NF}$  та  $\text{Pt/C}$  (сканування  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ); (b) відповідні ділянки Тафель графіку; (c) виміри імпеданс-спектроскопії; (d) залежність потенціалу від часу при щільності струму  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  для  $\text{NiCoP-NWAs/NF}$  електроду.

додатковим доказом більшої ефективності останнього.

На HER активність каталізаторів також істотно впливає швидкість перенесення електронів від каталізатора до електрода. Кінетику електрода

Основний HER кінетичний механізм, що виникає на поверхні каталізаторів, зазвичай описується графіками Тафеля. Одержані у наших експериментах дані наведено на рис. 6.7b. Нахил ділянок Тафеля для  $\text{Ni}_2\text{P-NWAs/NF}$ ,  $\text{Co}_2\text{P-NWAs/NF}$  та  $\text{NiCo-CH-NWAs/NF}$  перебуває у межах  $66,3\text{-}84,3 \text{ mV} \cdot \text{dm}^{-1}$  та перевищує значення для  $\text{NiCoP-NWAs/NF}$  електроду ( $54,0 \text{ mV} \cdot \text{dm}^{-1}$ ), що є

характеризували спектроскопією імпедансу: ділянки Найквіста записано при перенапрузі -0,2 В RHE (рис. 6.7с). Спектри імпедансу добре корелюють з однією і тою ж еквівалентною схемою (включає послідовний опір ( $R_s$ ), опір перенесення заряду ( $R_{ct}$ ) і постійний фазовий елемент (CPE)). Значення  $R_s$  включає опір електроліту та інтерфейсу, а  $R_{ct}$  визначається діаметром півкола. Відносно невеликі значення  $R_s$  вказують на близькість опору каталізатора та субстрату при малих значеннях  $R_{ct}$ . Ділянки Найквіста утворюють аналогічні напівкола в області високих і низьких частот, а значення  $R_{ct}$  близьке до 0,3  $\Omega$  для NiCoP-NWAs/NF, що суттєво нижче у порівнянні з іншими каталізаторами (рис. 6.7с). Це добре узгоджується з високою каталітичною активністю у реакції HER для NiCoP-NWAs/NF електроду.

Таблиця 6.1.

Порівняння HER активності електрода NiCoP-NWAs/NF з відомими Co (чи Ni)-фосфідними електрокаталізаторами в лужному середовищі (1 М KOH).

Електрокаталізатор	Щільність струму ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Перенапряга (мВ)	За даними
NiCoP-NWAs/NF	10, 100	-104, -197	Ця робота
Co <sub>2</sub> P-NWAs/NF	10	-131	Ця робота
Ni <sub>2</sub> P-NSAs/NF	10	-152	Ця робота
Co-P плівка	10	-94	[449]
CoP	10, 20	-209, -250	[450]
CoP нанострижні	10, 20	-152, -171	[451]
Co фосфід/фосфат	10	-380	[452]
Ni-P	10, 20, 100	-117, -150, -250	[453]
Ni <sub>2</sub> P	10	-150	[154]
Ni <sub>2</sub> P	20	-205	[152]
NiP	10	-130	[454]
Ni <sub>2</sub> P	10	-110	[455]
Ni <sub>2</sub> P	20	-250	[456]
Ni <sub>2</sub> P	10, 20	-150, -190	[457]
Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub>	10	-150	[155]

Для дослідження працездатності NiCoP-NWAs/NF електрода проведено тест стабільності при постійній щільності струму 10  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (рис. 6.7d). Протягом перших чотирьох годин надлишкова перенапряга поступово зросла від 90 до 120 мВ, однак в подальші 24 години електрод продемонстрував стабільну каталітичну характеристику в реакції HER. Після електрохімічного тестування провели повторні фізико-хімічні дослідження електрода. Дифрактограми для електрода до і після тестування є практично ідентичними, що вказує на значну стійкість NiCoP у



лужному середовищі. У спектрах РФЕС Co 2p зникли піки та сателіти, що відповідають присутності  $\text{Co}^{3+}$  у вихідному електроді (рис. 6.8a). У спектрі Ni 2p також виявлені смуги характерні для  $\text{Ni}^{2+}$  (рис. 6.8b). Крім того, для спектру P 2p спостерігається зсув смуги від 133,8 до 132,7 еВ і майже повне зникнення смуги 129,8 еВ (рис. 6.8c). В спектрі також наявна смуга O 1s близько 531 еВ (рис. 6.8d). Такі зміни, на нашу думку, слід пов'язувати зі взаємодією окисленого поверхневого шару NiCoP з лужним розчином та формуванням нового аморфного шару (Ni-Co-фосфати та Ni-Co-оксиди/гідроксиди).

Проходження хімічних перетворень лише у тонкому приповерхневому шарі підтверджують результати СЕМ (рис. 6.9). Після 28 год. тестування загальна морфологія нанодротів NiCoP зберігається (рис. 6.9a,b) з рівномірним розподілом Ni, Co, P, O-елементів по їх поверхні (рис. 6.9c). Проведені дослідження вказують на те, що при проходженні HER поверхня нанодротів NiCoP поступово вкривається додатковим шаром каталізатору ("вторинний каталізатор" фосфатної природи), а після його формування каталізатор починає працювати стабільно.

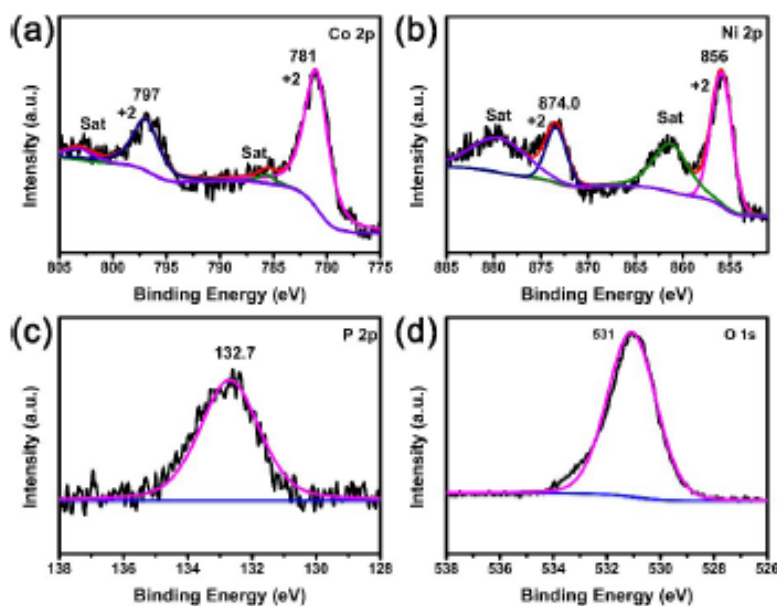


Рис. 6.8. РФЕС для NiCoP-NWAs/NF електроду після 28 год. тестування в умовах реакції HER: (a) Co 2p, (b) Ni 2p, (c) P 2p, (d) O 2s.

Загально прийнято, що реакція HER відбувається за механізмом Тафель-Вольмер-Гейрова [458,449], що відповідає наступним перетворенням:



Для NiCoP-NWAs/NF нахил Тафеля складає  $54,0 \text{ мВ дм}^{-1}$  з високою HER активністю за рахунок сприятливого кроку Тафеля–Вольмера в лужному середовищі. Відповідно, у NiCoP центри  $\text{Co/Ni}^{\delta+}$  є гідрид-акцепторними центрами,  $\text{P}^{\delta-}$  протон-акцепторними. Стосовно ж «вторинного» фосфатного каталізатора, то згідно роботи [460] його роль полягає у полегшенні адсорбцію води поверхнею, однак це питання ще потребує подальших досліджень.

Поляризаційні криві електрокаталітичної активності для процесу OER наведено на рис. 6.10а. Для електроду NiCoP-NWAs/NF при щільності струму 20 та  $100 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  перенапруги склали 270 мВ і 370 мВ, відповідно. При щільності струму  $20 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  для решти електродів, включаючи  $\text{IrO}_2/\text{C}$  стандарт, відмічено більш високі значення ( $\text{IrO}_2/\text{C}$  – 277 мВ,  $\text{Co}_2\text{P-NWAs/NF}$  – 306 мВ,  $\text{Ni}_2\text{P-NSAs/NF}$  – 297 мВ,  $\text{NiCo-CH-NWAs/NF}$  – 465 мВ). Чистий NF електрод має дуже слабку активність у реакції OER (рис. 6.10а). Отже, покращений результат для OER слід пов'язувати саме з наявністю NiCoP-NWAs композиції. Високий рівень ефективності OER можна пояснити синергетичною взаємодією метал–метал (Co + Ni).

Оцінка реакції OER за ділянкою Тафеля (рис. 6.10b) виявила наступне: для NiCoP-NWAs/NF значення  $116 \text{ мВ} \cdot \text{дм}^{-1}$ , для  $\text{Co}_2\text{P-NWAs/NF}$  –  $134 \text{ мВ} \cdot \text{дм}^{-1}$ , для  $\text{Ni}_2\text{P-NSAs/NF}$  –  $137 \text{ мВ} \cdot \text{дм}^{-1}$ ,  $\text{NiCo-CH-NWAs/NF}$  –  $139 \text{ мВ} \cdot \text{дм}^{-1}$  та для  $\text{IrO}_2/\text{C}$  –  $97 \text{ мВ} \cdot \text{дм}^{-1}$ . Отже, такий результат для NiCoP-NWAs/NF можна пов'язати з прямим ростом NiCoP-NWAs на базовому NF електроді, що прискорює перенесення електронів завдяки зменшенню опору. Дійсно, експериментальні вимірювання показали, що опір переносу заряду NiCoP-NWAs/NF становить 1,6 U, що значно нижче, ніж у інших досліджених електродів (рис. 6.10c). Іншим фактором підвищення активності

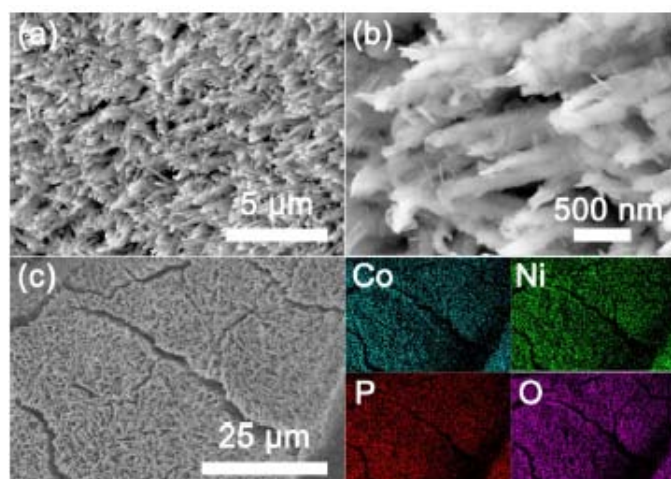


Рис. 6.9. Мікрофотографії СЕМ для NiCoP-NWAs/NF електроду після 28 год. тестування в умовах реакції HER (а, б) та картування елементів (с).



ООР є спеціальна морфологічна конструкція – голчата форма конуса. Електрони легше збираються в гострих точках, що призводить до прискорення їх переносу.

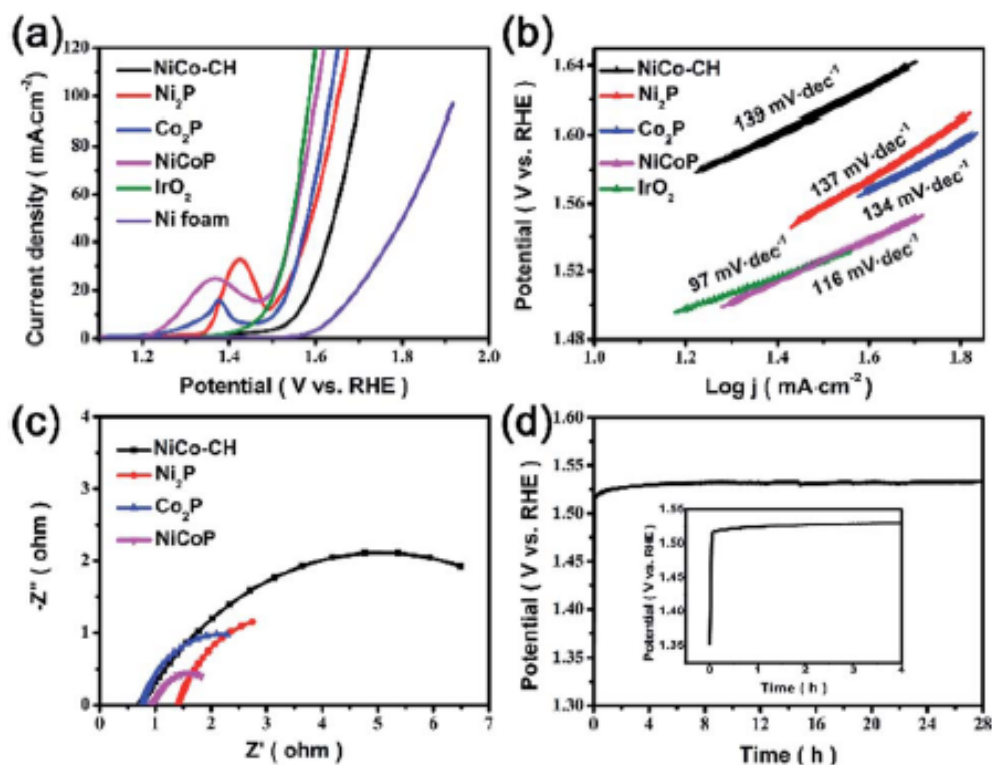


Рис. 6.10. (а) Поляризаційні криві для NiCoP-NWAs/NF, Co<sub>2</sub>P-NWAs/NF, Ni<sub>2</sub>P-NSAs/NF, NiCo-CH NWAs/NF, IrO<sub>2</sub>/C та NF електродів у реакції OER в 1 М КОН (сканування 1 мВ·с<sup>-1</sup>); (б) ділянки Тафель графіку; (с) результати імпеданс спектроскопії (потенціал 1,52 В); (д) довготривале тестування NiCoP-NWAs/NF електроду у реакції OER (20 мА·см<sup>-2</sup>).

Випробовування стабільності електрода NiCoP-NWAs/NF у реакції OER проведено при щільності струму 20 мА·см<sup>-2</sup> (рис. 6.10d). За перші 20 хвилин тесту потенціал зростає від 1,35 до 1,52 В (вставка рис. 6.10d), а потім є стабільним протягом 28 год. РФА дослідження електрода після OER тесту показало, що основна структура зберігається NiCoP, однак на рентгенограмі в діапазоні кутів 2θ 5-20° з'являється широкий пік (рис. 6.11). Це свідчить про утворення аморфної фази, найвірогідніше у

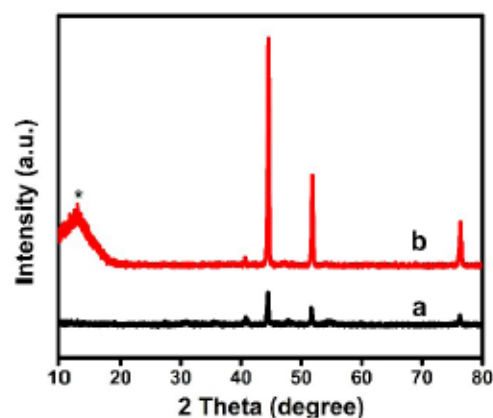


Рис. 6.11. Результати РФА для NiCoP-NWAs/NF електрода до (а) та після (б) 28-ми годинного OER тесту на стабільність у 1 М КОН.

формі аморфної плівки. На появу аморфної плівки також вказує аналіз результатів РФЕС (рис. 6.12): наявними є лише піки характерні  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{P}^{\delta+}$  і  $\text{O}^{\delta-}$ . СЕМ мікрофотографії також виявили певні зміни у морфології первинної наноструктури (рис. 6.13). На поверхні NiCoP-NWAs відбулося зростання нанолістів (рис. 6.13a,b), які слід віднести до аморфної компоненти. Крім того, перетворення морфології супроводжується зменшенням кількості фосфору і збільшенням оксигену на поверхні (рис. 6.13c). Однак, на стабільність та ефективність електроду для OER перетворення суттєво не вплинули (рис. 6.10d).

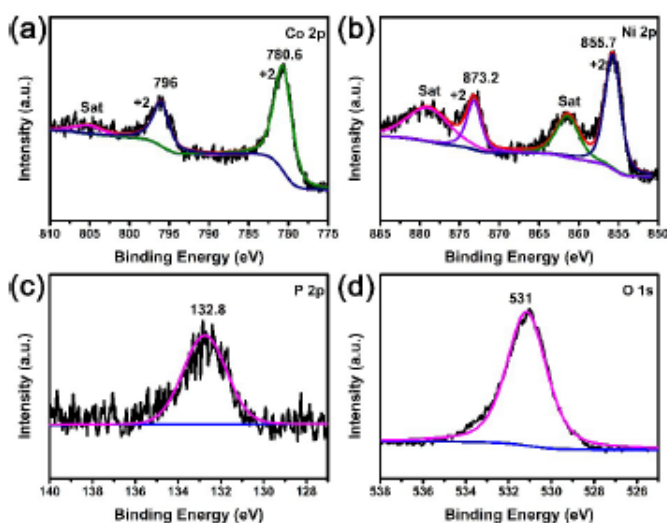


Рис. 6.12. РФСЕ спектри для NiCoP-NWAs/NF електроду після 28 годин OER тесту: (a) Co 2p, (b) Ni 2p, (c) P 2p, (d) O 2s.

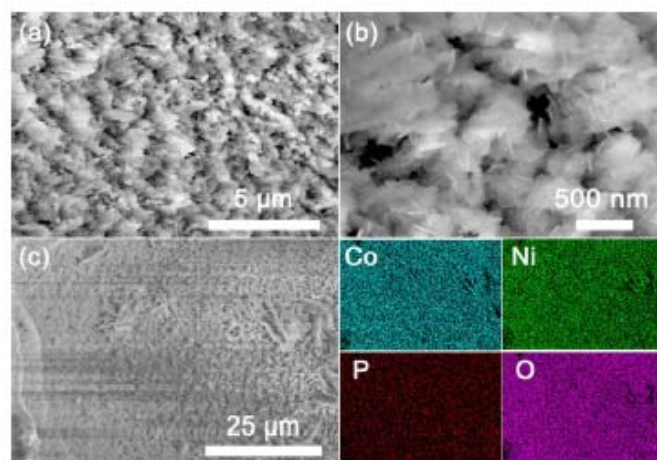


Рис. 6.13. (a)-(b) СЕМ мікрофотографії та (c) розподіл елементів на поверхні для NiCoP-NWAs/NF електроду після 28 годин OER тесту.

Для з'ясування природи утвореної аморфної плівки для NiCoP-NWAs/NF електроду було застосовано методи ІЧ- та Раманівської спектроскопії. У FTIR спектрах присутні кілька смуг поглинання в області  $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  (рис. 6.14a), які відносяться до  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  характеристичних коливань зв'язку P–O у  $\text{PO}_4$  групі. Також наявні смуги діапазоні частот  $750\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  від коливань  $\nu_2$ ,  $\nu_4$  ( $\text{PO}_2$ ) та зв'язків Co(чи Ni)–O у поліедрах  $\text{Co(чи Ni)O}_x$ . Поглинання на частотах вище за  $1200\text{ cm}^{-1}$  не спостерігаються, що свідчить про відсутність конденсованих аніонів фосфатів у складі плівок. Наявність лише  $\text{PO}_4$  групи також підтверджують спектри комбінаційного розсіяння: моди  $\nu_1$  і  $\nu_3$  та  $\nu_2$  і  $\nu_4$  від аніону  $\text{PO}_4^{3-}$  перебувають в областях  $1150\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  та  $650$  і  $450\text{ cm}^{-1}$ , відповідно (рис. 6.14b).

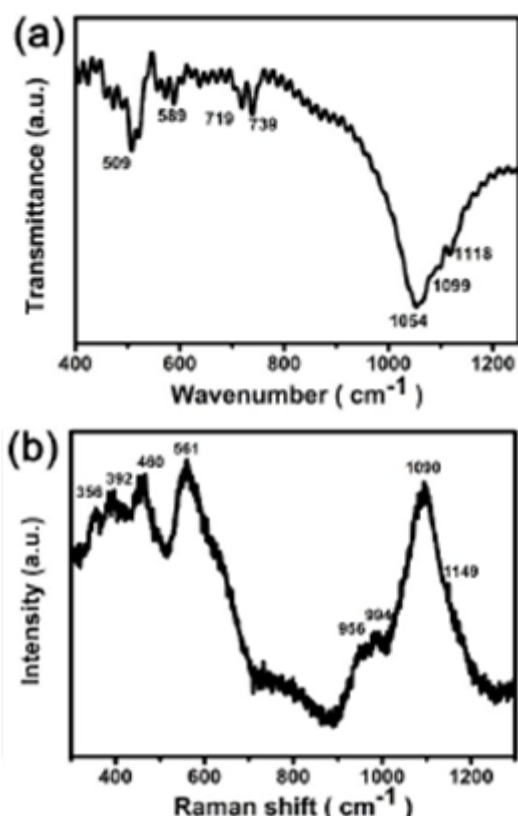
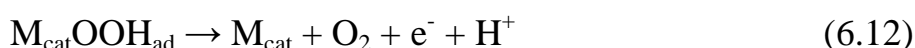
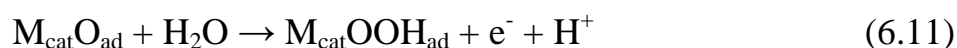
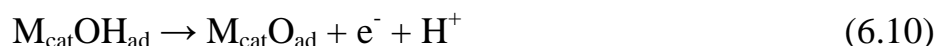
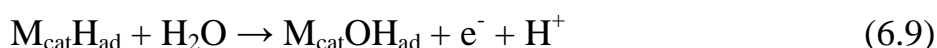


Рис. 6.14. (a) FTIR та (b) Раман спектри для NiCoP-NWAs/NF після 28-ми годинного OER тесту.

Узагальнюючи результати OER тестування для NiCoP-NWAs/NF електроду, слід зазначити, що поверхня вихідних нанодротів NiCoP суттєво окислюється з формуванням аморфної Co-Ni-фосфатної плівки. Ці окислені види відіграють важливу роль в каталізі OER. Відомо, що фосфати перехідних металів (Mn, Fe, Co, Ni), у тому числі аморфні фосфатні плівки, є високоефективними каталізаторами для загального розщеплення води в лужному середовищі [134,165]. Отже, каталітично активний Co-Ni-фосфат формується на поверхні CoNiP, та, як результат, утворюється композитний Co-Ni-фосфат/NiCoP каталізатор, що пояснює

подальшу високу стабільність і активність композиту у OER. OER процес базується на кислотно-основному механізмі і включає чотири перетворення [163,165,180,181]:



В зазначеному механізмі активними каталітичними центрами слугують перехідні метали. На першому етапі вода адсорбується на активному центрі і дисоціює (реакція (6.9)). Потім відбувається відрив другого протону (6.10) та рекомбінація кисню з наступною молекулою води (6.11). На заключному етапі відбувається дисоціація протона і виділення кисню (6.12). Усі зазначені стадії

супроводжуються зміною ступеня окислення полівалентних металів (у нашому випадку  $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$  і  $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ ).

Отже, проведене дослідження виявило, що отримані електроди можуть бути використані і як катод, і як анод у електролізі води, тобто є біфункціональними.

Для зібраних електрохімічних комірок на основі двох електродної схеми (рис. 6.15а), як і очікувалося, поляризаційні криві показали найкращий результат для NiCoP-NWAs/NF || NiCoP-NWAs/NF комірки (рис. 6.15). Очевидно, що NiCoP-NWAs/NF || NiCoP-NWAs/NF має хорошу

електрокаталітичну продуктивності порівняно з іншими системами та при щільності струму  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  відповідає потенціалу 1,64 В (рис. 6.15d). Слід, однак, відзначити, що утворення  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2$  не є синхронним, оскільки OER включає чотири стадії переносу електронів, що обумовлює складну кінетику. Тому, більш високий потенціал є необхідний для виділення кисню.

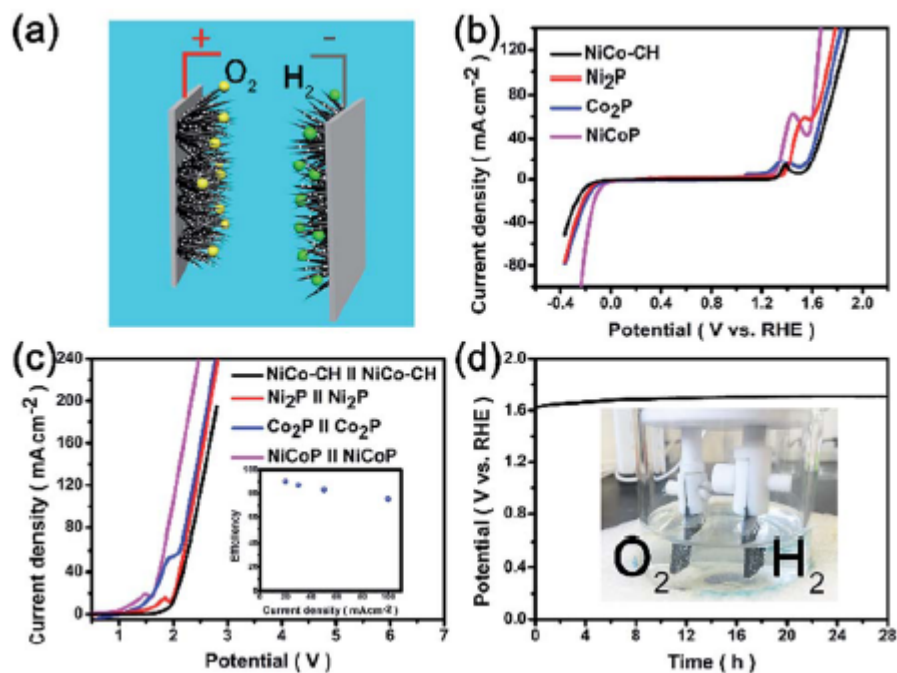


Рис. 6.15. (а) Схематичне зображення електролізера; (b) поляризаційні криві для NiCoP-NWAs/NF,  $\text{Co}_2\text{P}$ -NWAs/NF,  $\text{Ni}_2\text{P}$ -NSAs/NF та NiCo-CH-NWAs/NF електродів у обох реакціях (HER та OER) для трьохелектродної схеми (1M KOH, сканування  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ); (c) поляризаційні криві для двохелектродних комірок NiCoP-NWAs/NF || NiCoP-NWAs/NF,  $\text{Co}_2\text{P}$ -NWAs/NF ||  $\text{Co}_2\text{P}$ -NWAs/NF,  $\text{Ni}_2\text{P}$ -NSAs/NF ||  $\text{Ni}_2\text{P}$ -NSAs/NF та NiCo-CH-NWAs/NF || NiCo-CH-NWAs/NF при скануванні  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (вставка: енергетична ефективність NiCoP-NWAs/NF електролізера); (d) залежність потенціалу від часу для електролізера NiCoP-NWAs/NF || NiCoP-NWAs/NF при щільності струму  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (вставка: фотографія двохелектродного електролізера).

Для розрахунку енергоефективності NiCoP-NWAs/NF||NiCoP-NWAs/NF комірки використано метод, описаний у роботі [143]. Як показано на рис. 6.15с (вставка), найвищий енергетичний вихід (складає 90%) спостерігається при щільності струму  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Зі збільшенням щільності струму енергетичний вихід поступово зменшується, однак при  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  все ще складає 75%.

Більш детально результати цього дослідження описано у роботі [461].

## 6.2. 3D гетероструктури $\text{BiVO}_4/(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ і $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ ) для фотокаталітичного розкладу води

Перетворення і використання сонячної енергії через фото-електрохімічне (PEC) розщеплення води на  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  вважається одним з найбільш ефективних способів перетворення сонячної енергії [178,179], однак ефективність даного процесу залишається низькою. Як було відмічено в огляді літератури та попередньому підрозділі, окисація води є більш складним процесом як з точки зору термодинаміки, так і кінетики, оскільки вона протікає через багатоступінчастий протон-пов'язаний механізм перенесення електронів [163,165,180,181]. Як відмічалось в огляді літератури, ванадат вісмуту ( $\text{BiVO}_4$ ) є одним із найперспективніших матеріалів для створення фотоанодів [192-197], однак його недоліком є незначна рухливість і швидка рекомбінація зарядів. Тут ми розглянули можливості поєднання  $\text{BiVO}_4$  з шаруватими подвійними гідроксидами, як со-каталізаторами OER перетворень. У цьому підрозділі викладено основні результати досліджень вдосконалення фотокаталізаторів розкладу води на основі 3D гетероструктур для композицій  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x \text{ і } \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{-LDH}$  (LDH – шаруваті подвійні гідроксиди), які сформовано за принципами інтерфейс-інженерії. Більш детально ці результати описано у роботі [462].

Суть ідеї дослідження полягала у створенні послідовних наноструктурованих шарів на струмопровідній підкладці з метою підвищення ефективності PEC анодів. Одержання шару  $\text{BiVO}_4$  на струмопровідній підкладці FTO проводили за відомою методикою отримання плівок цього матеріалу [202]. На другому етапі, по 10 ммоль  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  розчиняли у 8 мл водних 2,0 М розчинах  $\text{HNO}_3$  та  $\text{NaOH}$ ,

відповідно. Обидва розчини змішували та одержану суміш переносили у тefлоновий стакан автоклаву на 25 мл, куди також поміщали пластину FTO. Нагрівали в гідротермальних умовах при 150°C протягом 24 год. та після охолодження промивали одержане на пластині  $\text{BiVO}_4$  покриття деіонізованою водою. В подальшому проводили термообробку при 450°C протягом 3 год. на повітрі. Для синтезу наступного шару OER каталізатору на поверхні  $\text{BiVO}_4$  покриття використано метод електроосадження. Осадження проводили в трьохелектродній комірці на основі електродів FTO/ $\text{BiVO}_4$ , платини та стандартного  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  електродів. Для приготування електролітів використовували нітрати нікелю чи кобальту та сульфат феруму (II), варіюючи сумарну концентрацією йонів металів на рівні 0,2 М (електроосадження проводили в атмосфері азоту з метою запобігання побічного окиснення йонів  $\text{Fe}^{2+}$ ). Нанесення покриття здійснювали при різниці потенціалів 1 В у продовж 20 с.

Ефективність PEC фотоанодів тестували у трьохелектродній комірці (Pt протиелектрод та  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  – електрод порівняння), а в якості електроліту слугував 0,5 М розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , який заздалегідь насичували азотом. Інтенсивність світла було відрегульовано на рівні  $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Зміни фотоструму реєстрували при постійній напрузі 1,23 В (RHE). Залежність фотострум-потенціал сканували в анодному напрямку зі швидкістю  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , а ефективність падаючого фотона (IPCE) вимірювали при монохроматичному опроміненні (від ксенонової лампи) та розраховували за рівнянням:

$$\text{IPCE} = [1240 \times (J_{\text{light}} - J_{\text{dark}})] / (P_{\lambda} \times \lambda) \times 100\%, \quad (6.13)$$

де  $J_{\text{light}}$  та  $J_{\text{dark}}$  – виміряний фото та темновий струм при 1,23 В (RHE), відповідно. Ефективність перетворення сонячної енергії ( $\eta$ ) фотоанодами розраховувалася за наступним виразом:

$$\eta = ((1,23 - E_{\text{RHE}}) \times (J_{\text{light}} - J_{\text{dark}}) / P_{\text{light}}) \times 100\%, \quad (6.14)$$

де  $E_{\text{RHE}}$  – прикладений базовий потенціал vs. RHE,  $P_{\text{light}}$  – щільність потужності світла ( $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Більш детально особливості експериментальних вимірювань, їх обробка, а також методологію проведення теоретичних розрахунків наведено у Розділі 2, а також роботі [462].



При створенні фотоанодів  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$  (чи  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ )–LDH одержання гетероструктур включало три послідовних кроки (рис. 6.16). По-перше, шар зародків  $\text{BiVO}_4$  наносили на FTO шляхом центрифугування з послідуєчим відпалом, у відповідності до [202]. На другому етапі кристали  $\text{BiVO}_4$  з фасадними гранями  $\{010\}$  та  $\{110\}$  нарощували на одержаних зародках гідротермальним методом. Після цього застосовували електроосадження подвійних гідроксидів з водних розчинів, які містили комбінації катіонів  $\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$  чи  $\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ . При цьому зв'язування LDH оболонки з  $\text{BiVO}_4$  відбувається завдяки водневим зв'язкам гідроксильних груп, що призводить до формування інтерфейсу [463].

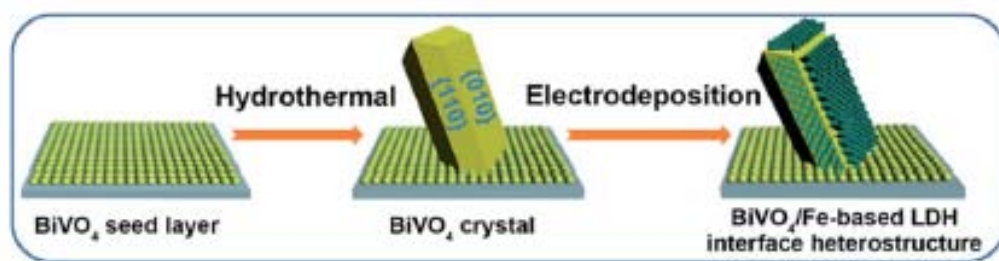


Рис. 6.16. Схематичне зображення виготовлення  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$  (чи  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ )–LDH гетероструктур.

Контроль кожної стадії формування гетероструктури проводили з використанням польової емісійної скануючої електронної мікроскопії (ПЕСЕМ), рис. 6.17. На рівномірно нанесеному первинному шарі  $\text{BiVO}_4$  (рис. 6.17a) при гідротермічній обробці спостерігали формування кристалів правильної декаедричної форми довжиною 1,0–3,0 мкм і товщиною 0,5–1,0 мкм (рис. 6.17b). Електроосаджені  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$  (чи  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ )–LDH масиви товщиною 20–30 нм рівномірно розподілено на поверхні  $\text{BiVO}_4$  (рис. 6.17c-f), що повинно забезпечувати ефективний інтерфейс між електродом та електролітом.

Кристалічну структуру та поверхневий шар отриманих електродів досліджували методами порошкової дифракції та РФЕС (рис. 6.18). Як видно з рис. 6.18a,b, всі дифрактограми показали наявність кристалічного  $\text{BiVO}_4$  з моноклинною структурою шеєліту ( $m\text{-BiVO}_4$ , JCPDS 14-0688). В той же час, піки від  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$  (чи  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ )–LDH плівок не спостерігаються, що зумовлено їх низькою кристалічністю при незначній кількості (тонкий шар покриття).



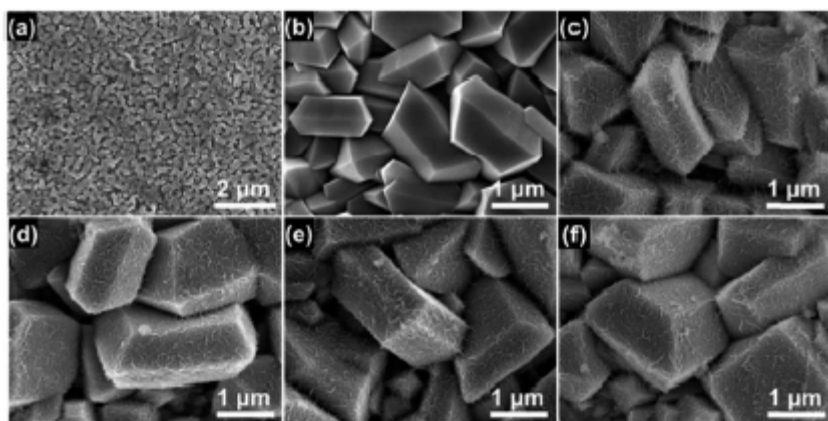


Рис. 6.17. ПЕСЕМ мікрофотографії: (а) первинне  $\text{BiVO}_4$  покриття на FTO підкладці; (б) вирощені  $\text{BiVO}_4$  кристалічні плівки; гетероструктури  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{-LDH}$  (с),  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{-LDH}$  (д),  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  (е) та  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{-LDH}$  (ф).

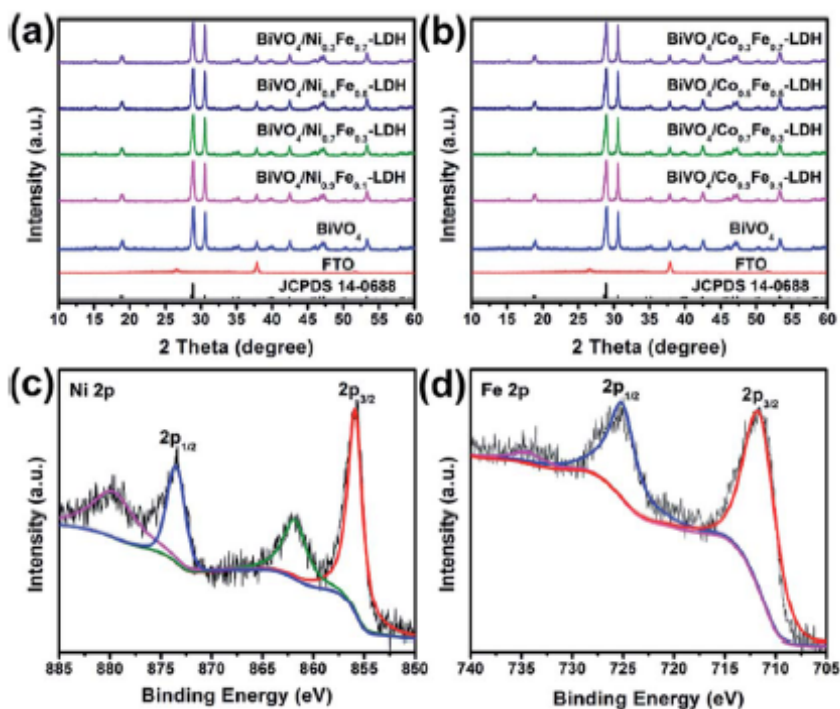


Рис. 6.18. Результати РФА гетероструктур  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  (а) і  $\text{BiVO}_4/\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  (б); РФЕС Ni 2p (с) і Fe 2p (д) гетероструктури  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$ .

представляють фотографії високої роздільної здатності ПЕМ. Відстань між атомними шарами 0,47 нм корелює з відстанню між кристалографічними площинами решітки (-110) для  $m\text{-BiVO}_4$ , що добре погоджується з результатами електронографії (вставка на рис. 6.19b). Дифракційні кільця електронографії можуть бути віднесені до  $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  плівки: смуги з кроком сітки 0,24 і 0,27 нм співставні з площинами

## Результати РФЕС

однозначно підвердили наявність LDH плівок. Так, для  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  плівки у спектрах РФЕС спостерігаються піки Ni 2p<sub>3/2</sub> (855,8 еВ) і Ni 2p<sub>1/2</sub> (873,4 еВ) з двома супутніми піками, що характерно для нікелю у стані окислення  $\text{Ni}^{2+}$  (рис. 6.18с). Для цього ж зразка, положення піків Fe 2p<sub>1/2</sub> (725,0 еВ) і Fe 2p<sub>3/2</sub> (712,2 еВ) з супутніми піками (рис. 6.18d) є характерним для  $\text{Fe}^{3+}$  [464].

За даними РФЕС атомне співвідношення Ni та Fe у цій плівці є близьким до 1. Слід також зазначити, що результати ПЕМ для цього зразку показали щільний контакт між  $\text{BiVO}_4$  та  $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  (рис. 6.19a). Рис. 6.19b,c

(012) і (101) (рис. 6.19с). Нарешті, картографічні зображення елементів для EDX аналізу показує рівномірний розподіл елементів (Bi, V, O, Ni і Fe) по поверхні  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$ , що засвідчує утворення структури за принципом ядро( $\text{BiVO}_4$ )/оболонка( $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$ ).

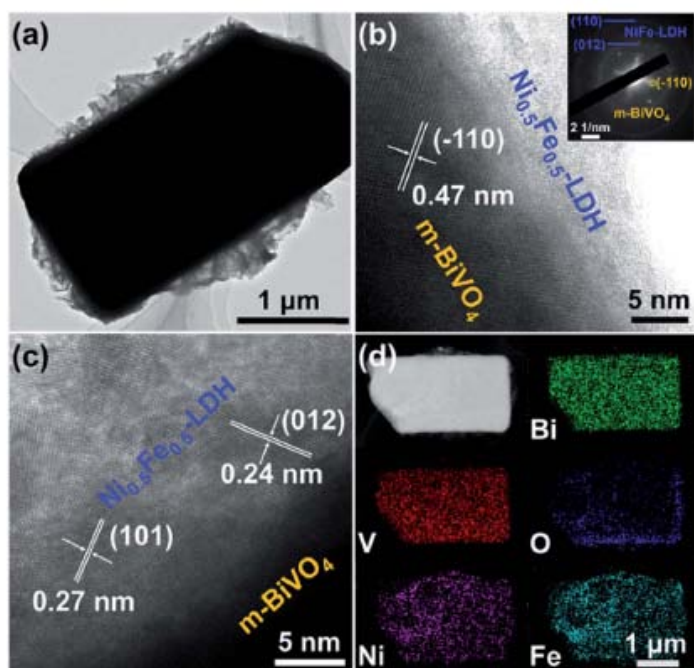


Рис. 6.19. Результати ПЕМ для  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  гетероструктури: (а) ПЕМ мікрофотографія; (b,c) ПЕМ високої роздільної здатності (вставка – результат електронографії); (d) результати EDX аналізу картографічного розподілу елементів.

рекомбінації. У порівнянні з фотоанодом на основі чистого  $\text{BiVO}_4$  (струм  $0,30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  при 1,23 В) для гетероструктур  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  щільності фотоструму значно зростає і є максимальною при  $x = 0,5$  (струм  $1,21 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 1,23 В), рис. 6.20а.

Для подальшої оцінки ефективності фотоелектричної оксидації води порівнювалися значення початкових фотострумів ( $E_{\text{onset}}$ ). Криві відгуку фотострум-потенціал, що демонструють чутливість генерації фотоструму при імпульсному освітленні, для фотоанодів  $\text{BiVO}_4$  і  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  наведено на рис. 6.20b. Всі фотоаноди  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  демонструють більш високу щільність фотоструму порівняно з чистим  $\text{BiVO}_4$  при рівноцінному діапазоні зсуву потенціалів. Зі

Електрохімічні дослідження фотоанодів проводили у 0,5 М розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  з модельним сонячним освітленням потужністю  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . При цьому фіксували швидкість та відтворюваність фотоструму у чотирьох циклах освітлення, як показано на рис. 6.20а. При падінні світла на фотоаноди відбувається стрибок фотоструму, який з часом поступово зменшувався до стаціонарного плато. Це пов'язано з раптовою генерацією носіїв заряду і подальшим процесом їх

зменшенню співвідношення Ni/Fe в  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  плівці фотоструму поступово наростає до  $x = 0,5$ , а потім навпаки зменшується зі збільшенням кількості  $\text{Fe}^{3+}$ .

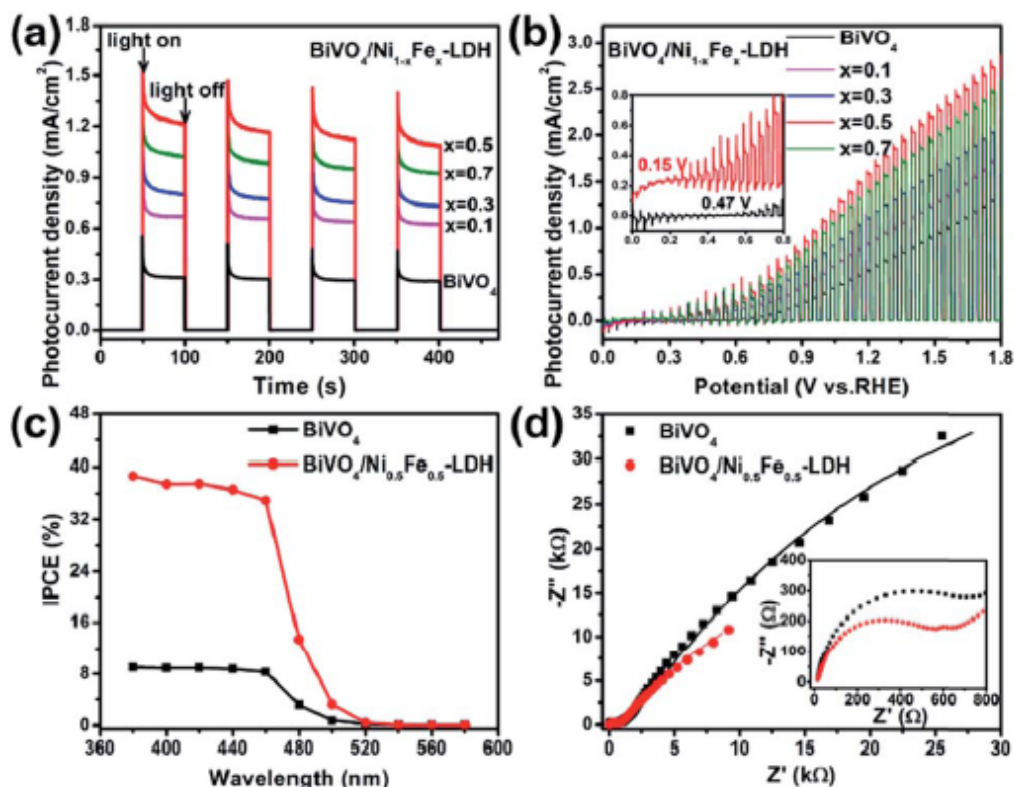


Рис. 6.20. Фотоелектрохімічний розклад води при використанні  $\text{BiVO}_4$  та  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  фотоанодів (електроліт – 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): (а) залежності фотострум-час при 1,23 V vs. RHE (потужність світла  $100 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-2}$ ); (б) криві фотострум-потенціал при імпульсному освітленні (вставка показує початковий потенціал з кривих фотострум-потенціал); (с) IPCE виміри при 1,23 V vs. та монохроматичному опроміненні; (д) результати імпеданс спектроскопії при освітленні  $100 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-2}$  (вставка: ділянка височастотного діапазону).

Це свідчить про ефективне перерозподіл фотоіндукованих носіїв заряду у гетероструктурі за рахунок сформованого інтерфейсу. Фотострум, що генерується на  $\text{BiVO}_4$  близько 0,47 V vs. RHE, збільшується відносно початкового потенціалу (вставка на рис. 6.20b). Для  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-LDH}$  спостерігається катодний зсув  $E_{\text{onset}}$  (320 мВ), що відповідає поліпшенню кінетики процесу OER.

Зв'язок між активністю PEC і довжиною хвилі падаючого світла досліджували при монохроматичному опроміненні фотоанодів з подальшим розрахунком IPCE (ефективність падаючого фотона). На рис. 6.20с наведено спектри IPCE для чистого  $\text{BiVO}_4$  та гетероструктури  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-LDH}$ . Для всіх фотоанодів фотовідгуки

спостерігаються в діапазоні 380-520 нм, що узгоджується з їх спектрами поглинання [462]. Для чистого  $\text{BiVO}_4$  IPCE складає близько 9 %, в той час як фотоаноду  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  це значення підвищується до 37,5%. Такий результат означає, що покриття може збільшити збір фотонів для PEC.

Для оцінки переносу заряду у фотоанодах і кінетики розкладу води були проведені вимірювання електрохімічної імпедансної спектроскопії (деталі для використаної еквівалентної схеми наведену у [462]), рис. 6.20d. У високочастотній області спектру присутня дуга, яка пов'язана з процесом переносу заряду у фотоаноді (вставка на рис. 6.20d). Електроопір на аноді ( $R_t$ ) для  $\text{BiVO}_4$  складає близько  $690 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ , тоді як у випадку  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  фотоаноду отримано значення  $571 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ , що вказує на зниження опору міжфазного переносу заряду. Дуга у низькочастотному діапазоні пов'язана з процесом перенесення заряду на межі розділу фаз фотоанод/електроліт. Значення опору переносу електронів ( $R_{ss}$ ) складають  $108,2 \text{ кОм}\cdot\text{см}^{-2}$  та  $40,87 \text{ кОм}\cdot\text{см}^{-2}$  відповідно для  $\text{BiVO}_4$  і  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  фотоанодів. Це вказує на те, що  $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  покриття сприяє активному переносу заряду між фотоелектродом і електролітом, що поліпшує кінетику оксидзації води на поверхні.

Оцінка стабільності фотоанодів  $\text{BiVO}_4$  і  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  за критерієм фотострум-час (безперервне освітлення 12 год.) показала їх достатньо високу стійкість – на рівні 80 та 90 %, відповідно. Проведені фізико-хімічні дослідження електродів після довготривалого тесту не показали для них очевидні змін [462], що вказує на хорошу стабільність електродів.

Проведені аналогічні дослідження для електродів  $\text{BiVO}_4/\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  (рис. 6.21a,b) виявили схожі властивості з  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$ , що описано у [462]. Максимально вдалі характеристики також реалізуються для складу  $\text{BiVO}_4/\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$ , наприклад,  $R_t$  і  $R_{ss}$  склали  $611 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$  і  $58,46 \text{ кОм}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Узагальнюючи отримані експериментальні результати слід відмітити, що нахил кривих фотострум-потенціал для гетеро структурованих електродів є вищим у порівнянні з  $\text{BiVO}_4$  (рис. 6.21c). Крім того, ефективність перетворення сонячної енергії ( $h$ ) створених фотоанодів є вищою (рис. 6.21d). Фотоанод  $\text{BiVO}_4$  досягав



максимального значення  $h$  0,06% (працює найбільш ефективно в разі розщеплення води близько 1,0 В vs. RHE). У випадку  $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  і  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  покриттів значення  $h$  складає 0,31 і 0,27 %, відповідно.

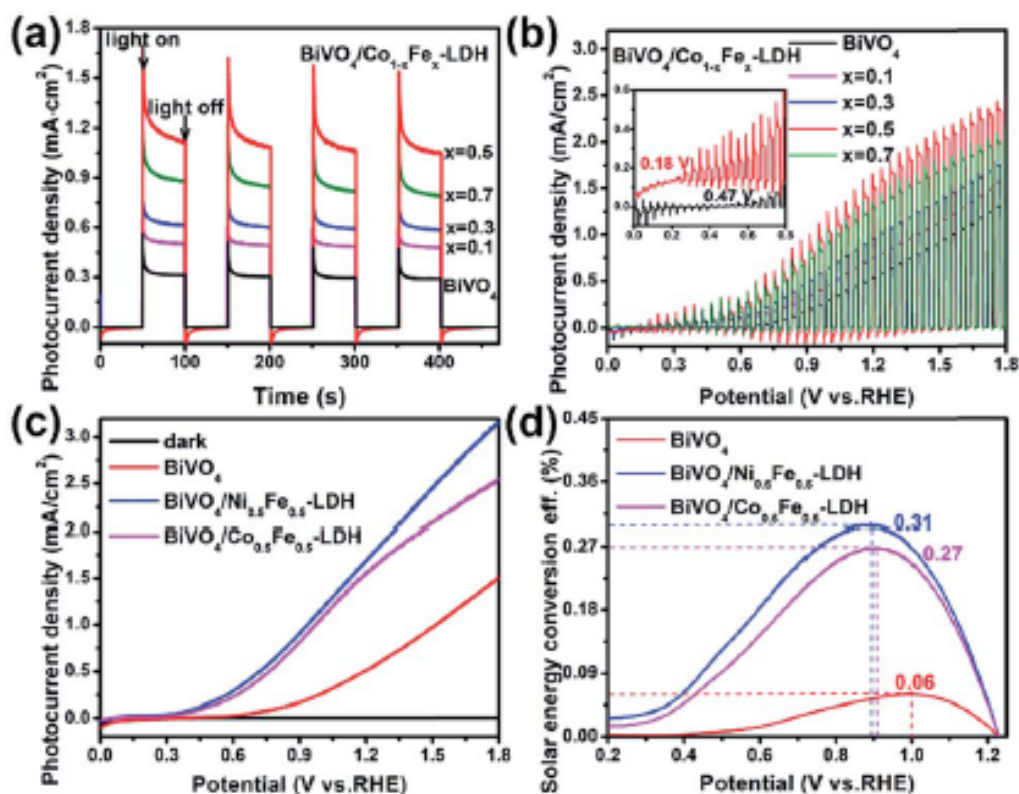


Рис. 6.21. Фотохімічний розклад води для  $\text{BiVO}_4$  і  $\text{BiVO}_4/\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  фотоанодів (0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): залежності (а) фотострум-час при 1,23 В vs. RHE (освітлення  $100 \text{ мВ}\cdot\text{см}^{-2}$ ), (б) фотострум-потенціал при імпульсному освітленні ( $100 \text{ мВ}\cdot\text{см}^{-2}$ ) (вставка: початковий потенціал з кривих фотострум-потенціал), (с) фотострум-потенціал і (d) ефективність перетворення сонячної енергії ( $h$ ) для  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  і  $\text{BiVO}_4/\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  фотоанодів.

Для більш глибокого розуміння природи окиснення води у досліджених системах було проведено ряд теоретичних розрахунків, а саме електронної структури матеріалу і вільних енергій Гіббса для OER. Оскільки для поверхні кристалів  $\text{BiVO}_4$  грані  $\{010\}$  і  $\{110\}$  є практично повністю домінуючими [193], для побудови шаруватої координати з поверхнею плівок враховували лише кристалографічні площини (010) і (110), що відповідає неузгодженості менше 5 %, рис. 6.22а. Таким чином, зв'язування передбачалося за рахунок виникнення водневих зв'язків між термінальними атомами окисену площин (010) або (110) для  $\text{BiVO}_4$  з атомами водню на поверхні LDH.

Після оптимізації геометрії  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  інтерфейсу, розраховані енергії поєднання між площинами (010) і (110) та поверхнею LDH відповідно склали  $-4,16$  і  $-3,51$  еВ, що однозначно вказує на енергетичну вигоду при утворенні плівки. Подальші розрахунки електронної структури інтерфейсу було направлено на уточнення механізму взаємодії фаз у моделі ядро/оболонка. Із загальної щільності станів (рис. 6.22b), значення енергії забороненої зони  $\text{BiVO}_4$  (010) становить близько 2,15 еВ (близька до значення, одержаного з спектру поглинання в УФ області [462]). Для  $\text{NiFe-LDH}$  величина забороненої зони зменшується зі збільшенням вмісту  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$  (складає 1,64 еВ для  $\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{-LDH}$  і 1,46 еВ для  $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  [462]). Звуження забороненої зони  $\text{NiFe-LDH}$  призводить до підвищення поглинання світла і електропровідності, що вигідно відображається у роботі PEC (рис. 6.20a).

На рис. 6.22c зображено стандартні діаграми вільної енергії Гіббса для PEC. Перенапруги OER для  $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  (001),  $\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{-LDH}$  (001) і  $\text{BiVO}_4$  (010) складають 0,76 В, 1,68 В і 2,07 В, відповідно. Ці результати показують, що

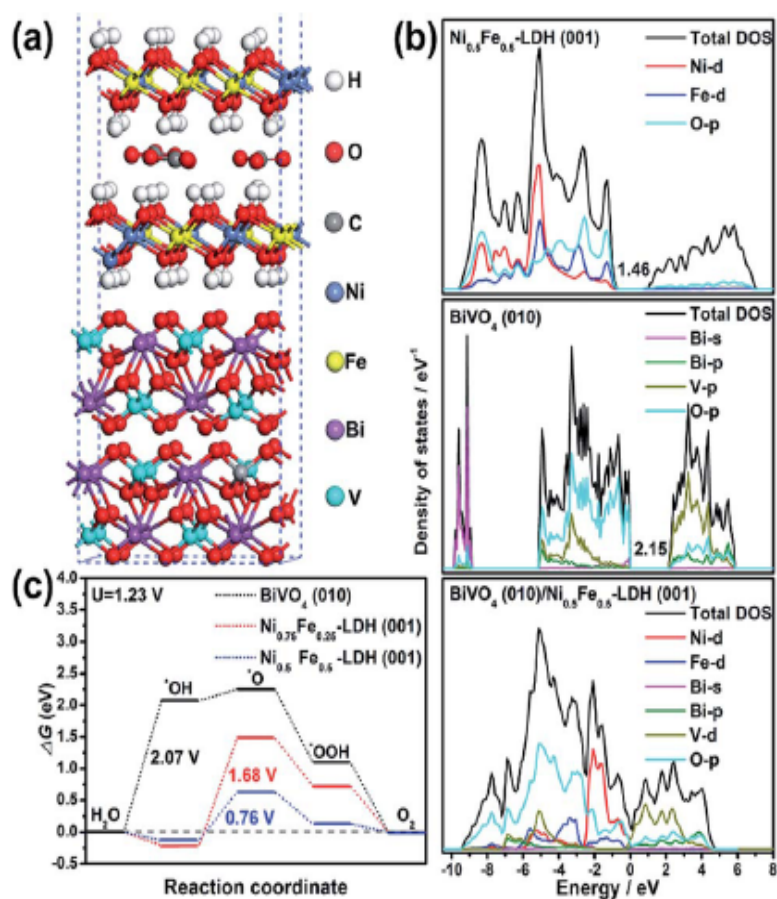


Рис. 6.22. (a) Модель оптимізованої геометрії для поєднання  $\text{BiVO}_4$  (площина (010)) та  $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  (площина (001)); (b) густина електронних станів (DOS) для моделі поверхні  $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  (площина (001)),  $\text{BiVO}_4$  (площина (010)) та  $\text{BiVO}_4$  (010)/ $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-LDH}$  (001) поєднаної системи; (c) діаграми вільної стандартної енергії Гіббса для процесу OER при з'єднанні поверхонь  $\text{NiFe-LDH}$  (001) і  $\text{BiVO}_4$  (010).

інтерфейс NiFe-LDH з гранями (010) і (110)  $\text{BiVO}_4$  є найбільш сприятливим для покращення продуктивності PEC.

Узагальнюючи отримані результати, слід відмітити, що основними факторами, які підвищують ефективність OER для створених фотоанодів є наступні: 1) нанесені LDH підвищують поглинання світла у фотоаноді; 2) формування ефективного та низько-енергетичного інтерфейсу між LDH та  $\text{BiVO}_4$  сприяє швидкому транспорту носіїв заряду; 3) наявність високої каталітичної активності у Ni (чи Co) Fe-LDH покриття пришвидшує OER кінетику.

Таким чином, отримані у цьому підрозділі результати вказують, що використання методів інтересної інженерії при одержанні гетероструктур є вдалим шляхом для створення більш ефективних фотоелектродів для розкладу води.

### 6.3. Наноструктуровані каталізатори для нейтралізації нітрозних газів, сажі та оксиду карбону (II)

Актуальною проблемою енергетичної сфери на сьогодні залишається питання шкідливих викидів у атмосферу, зокрема від транспортних засобів. В першу чергу, це стосується дизельних двигунів, які є джерелом знаходження в атмосферу як нітрозних газів ( $\text{NO}_x$ ) та оксиду карбону (II), так і твердих частинок (сажі, у тому числі в ультра-дисперсних формах) [210]. Ці забруднювачі сприяють утворенню міського смогу та кислотних дощів та є однією з причин виникнення серцево-судинних і респіраторних захворювань. Значний потенціал наноструктурованих каталізаторів для вирішення цієї проблеми є базисом для чисельних дослідження. У підрозділі описано отримані нами результати у цьому напрямку, які також детально представлено у статтях [358,465-467].

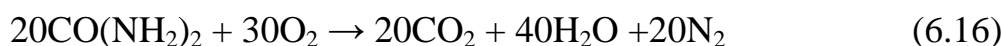
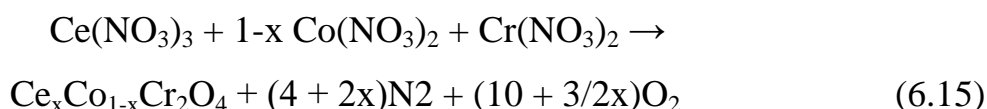
Досить слушною ідеєю є розробка єдиного каталізатора, який одночасно міг би видаляти тверді частинки (ТЧ) та знешкоджувати гази  $\text{NO}_x$  [237,238], що спонукало нас проводити розробки саме у цьому напрямку. Гази типу  $\text{NO}_x$  можуть відігравати роль окисника при спалюванні сажі [233,234], зокрема кобальтвмісні каталізатори зі шпінелевим типом структури показали у цьому процесі гарні



результати [239-241]. З іншого боку, властивості легованих каталізаторів суттєво відрізняються від чистих сполук [242,243]. Однією з вдалив добавок для нейтралізації вихлопних газів вважають церій завдяки його окисновій ємності, яка підвищує активність [468]. Відповідно, церій був обраний в якості легуючої добавки для кобальтвмісної шпінелі  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  для поліпшення каталітичної активності. Крім того, отримання легованого матеріалу було проведено у наноформі.

Дослідження каталітичної активності мезопористих каталізаторів зі структурою шпінелі  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  для одночасного видалення  $\text{NO}_x$  газів та ТЧ проводили в умовах вихлопу дизельного палива.

Вихідні каталізатори складу  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0-0,15$ ) отримані при сумісному спалюванні сумішей нітратів металів та карбаміду, що призводило до формування наночастинок. Формально, процес синтезу у ході згорання може бути відображений наступними реакціями:



Для забезпечення однорідності, водні розчини солей та карбаміду у певних стехіометричних співвідношеннях упарювали при  $80^\circ\text{C}$  та в подальшому нагрівали в печі до  $600^\circ\text{C}$  протягом 4 год. Після охолодження зразки перетирали в агатовій ступці під шаром абсолютного етанолу протягом 30 хв. та висушували на повітрі.

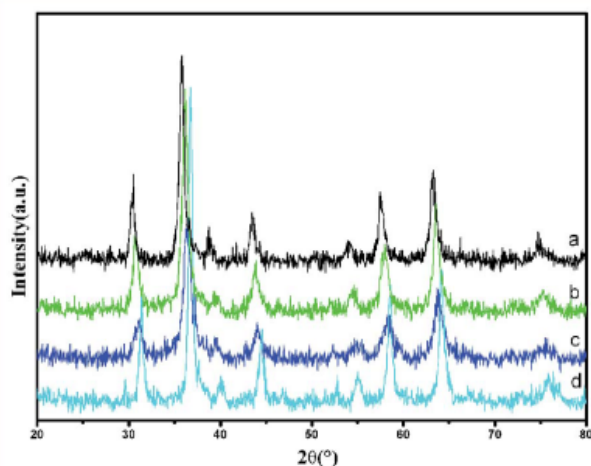


Рис. 6.23. Рентгенограми зразків каталізатору  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ : (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0,05$ , (c)  $x = 0,1$ , (d)  $x = 0,15$ .

За результатами порошкової рентгенографії (рис. 6.23) усі отримані зразки  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,05, 0,1, 0,15$ ) ізоstrukturні до чистого  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (JPCDS 22-1084), який належить до кристалічного типу шпінелі. Зі зростанням вмісту церію у складі сполуки відбувається незначне зміщення положень дифракційних піків (рис. 6.23),

що пов'язано зі змінами параметрів кристалічної ґратки при заміщенні іонів кобальту йонами церію. Така деформація решітки сприяє рухливості атомів кисню і впливає на окислювально-відновні властивості матеріалу. При більш значних вмістах церію (більше 20 %) у вихідних композиціях, продукт спалювання містить домішку  $\text{CeO}_2$ , що вказує на обмеженість заміщення  $\text{Co} \rightarrow \text{Ce}$  для цих сполук. У таблиці 6.2 представлено середній розмір кристалітів отриманих каталізаторів, що обраховано за рівнянням Шеррера та складає менше 15 нм. Цей висновок підтвердили результати ПЕМ (рис. 6.24), причому спостерігається зменшення розмірів кристалітів по мірі збільшення заміщення кобальту церієм. Розміри частинок досить однорідні (рис. 6.24b-d), що сприяє збільшенню числа точок контакту між каталізаторами і сажею та, відповідно, прискорює процес окиснення сажі. Крім того, мікрофотографії ПЕМ свідчать про часткову аморфність матеріалу, отриманого в умовах згорання.

Таблиця 6.2.

Об'єднані результати ізотерми сорбції азоту, розмірів кристалітів та каталітичних характеристик для  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15$ ) каталізаторів одночасного видалення сажі і  $\text{NO}$ .

Каталізатор	SBET ( $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ )	Загальний об'єм пор ( $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ )	Діаметр пор $d_{\text{ВЛН}}$ (нм)	Розмір кристалітів (нм)	°C			%
					$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{90}$	
Відсутній					525	598	648	11,5
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	76,6	0,1	2,8	11,5	352	469	527	41,9
$\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{Cr}_2\text{O}_4$	116,2	0,26	3,4	8,9	329	428	498	54,2
$\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$	160,5	0,42	4,9	6,4	279	410	485	69,8
$\text{Ce}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{Cr}_2\text{O}_4$	144,7	0,18	3,2	7,3	319	443	519	52,8

Мікрофотографії СЕМ для одержаних зразків свідчать про їх спінену морфологію (рис. 6.25). Піноподібна мікроструктура утворюється за рахунок миттєвого виділення газів при синтезі каталізатора, що обмежує розмір частки і сприяє утворенню мікропор. Відповідно, застосований метод одержання каталізаторів повинен сприяти збільшенню питомої площі поверхні, що відповідає більшій кількості поверхнево-активних центрів. Цей висновок підтвердили ізотерми сорбції-десорбції азоту (рис. 6.26a). Усі зразки відповідали типовим ізотермами форми IV з добре розвиненою петлею гістерезису  $\text{N}_2$ . Форми ізотерм петлі гістерезису засвідчують, що зразки є мезопористими (пори в діапазоні від 2 до 15

нм). Для  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$  спостерігається максимальний нахил кривої. Тому мезопористість цього зразка є найбільш рівномірною. Основні результати вимірювань площі поверхні наведено у таблиці 6.2. Ці результати показують, що максимальна площа поверхні реалізується для складу  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $160,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ).

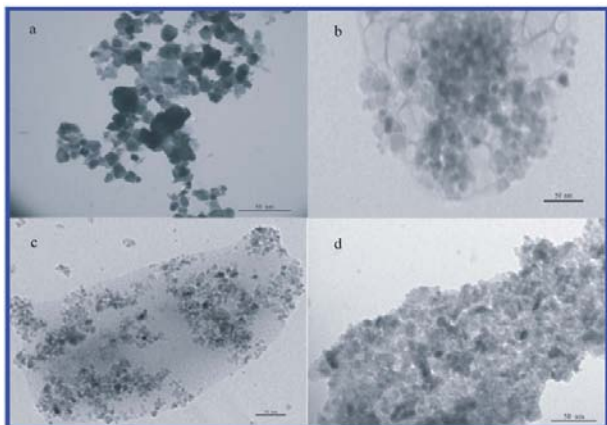


Рис. 6.24. Мікрофотографії ПЕМ для каталізаторів  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ : (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0,05$ , (c)  $x = 0,1$ , (d)  $x = 0,15$ .

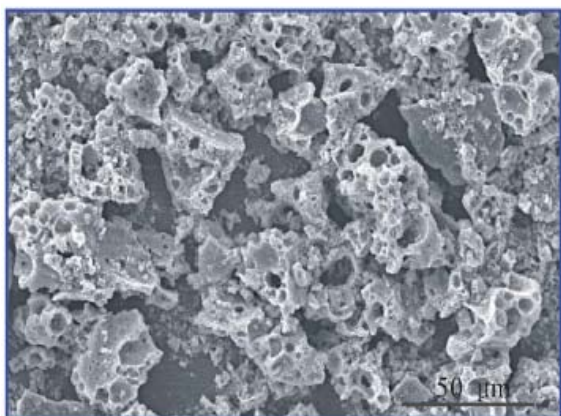


Рис. 6.25. Зображення СЕМ для  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

Звичайно, що збільшення площі поверхні сприяє підвищенню каталітичної активності. Проведені контрольні синтези підтвердили, що максимальна площа поверхні реалізується для  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , причому зразки мають однорідний розподіл пор (рис. 6.26b, табл. 6.3). Отже, отримані каталізатори є мезопористими.

Оцінка каталітичної активності для одночасного видалення ТЧ і  $\text{NO}_x$  проводилася в кварцовому трубчастому реакторі при безперервному потоці з псевдозрідженим шаром в покроковому режимі для інтервалу температур від  $200$  до  $600^\circ\text{C}$ . В якості моделі використано сажу від вихлопу дизельного двигуна. Масове співвідношення частинок сажі до каталізатора складало 9:1. Контрольні

експерименти проводилися в ідентичних умовах, але у відсутності каталізаторів. Вихідна газова суміш складалася з 90 % об. азоту, 10 % об. та 1000 ppm  $\text{NO}$ , а швидкість току газу була рівна  $50 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$ .

Таблиця 6.3.

Результати досліджень розподілу пор для  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15$ ).

$\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$	$S_{\text{BET}} (\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1})$
$x = 0$	71,2
$x = 0,05$	143,9
$x = 0,1$	165,7
$x = 0,15$	136,8

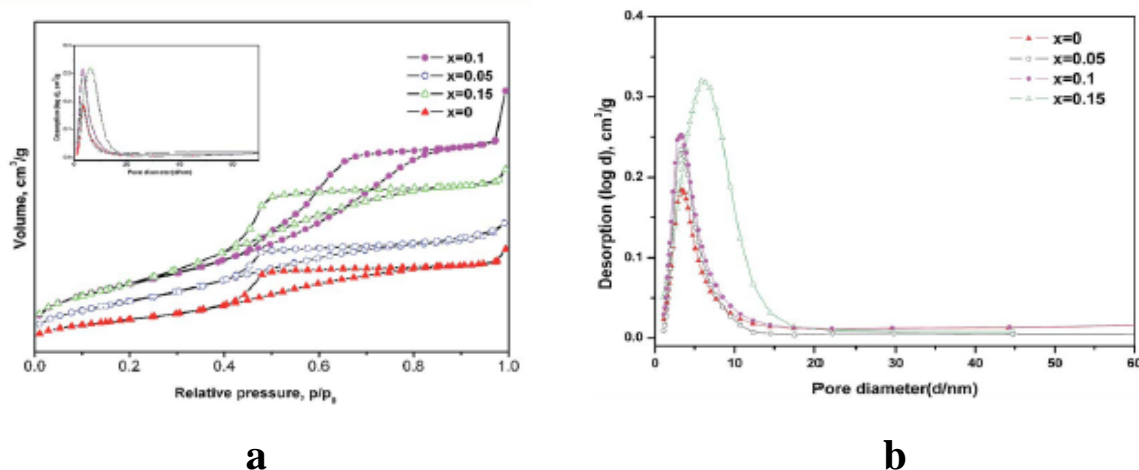


Рис. 6.26. Результати досліджень адсорбції-десорбції азоту і відповідний розподіл пор за діаметром (а) та повторних досліджень розподілу пор за діаметром для серії зразків  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15$ ).

Склад газу при виході з реактора аналізували в безперервному режимі на вміст  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{NO}$  методом газової хроматографа. Частку перетворення  $\text{NO}$  обраховували у відповідності до рівняння:

$$X_{(\text{NO})} = ([\text{NO}]_{\text{вхідний}} - [\text{NO}_x]_{\text{перетворений}}) / [\text{NO}]_{\text{вхідний}}. \quad (6.17)$$

Для оцінки каталітичної активності використовували температури,  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  і  $T_{90}$ , які відповідали 10, 50 і 90% процесу окиснення сажі.

Результати видалення ТЧ і  $\text{NO}$  над серією каталізаторів  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ : ( $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15$ ) показано на рис. 6.27 і таблиці 6.2. З отриманих графічних профілів для перетворення сажі видно, що усі каталізатори понижують температуру її окиснення. При цьому легування  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  церієм поліпшує активність каталізатора, яка є максимальною для складу  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$  (рис. 6.27). Порівняно з чистим  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , для  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$  температури  $T_{50}$  та  $T_{90}$  окиснення сажі зменшується більш ніж на  $80^\circ\text{C}$ , а максимальна конверсія  $\text{NO}$  збільшується з 41,9 до 69,8 %.

Високу активність таких каталізаторів слід пов'язувати зі збільшенням вмісту надстехіометричного кисню і оксигенових вакансій в вузлах кристалічної ґратки [469], що є наслідком заміни атомів кобальту церієм. Підвищення вмісту кисню поліпшує рухливість його іонів і розширює можливі варіанти контактів між сажею та оксисеном. Крім того, у роботі [470] повідомлялося, що адсорбція  $\text{NO}$  на поверхні каталізаторів тісно пов'язана з концентрацією вакансій кисню. Наявність оксигенових вакансій має важливе значення для активації  $\text{NO}$  і покращує

каталітичну активність для одночасного окиснення частинок сажі і NO. Коли ступінь заміщення в  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  досягає насичення (значеннями  $x > 0,1$ ) отримані зразки починають містити домішкову фазу  $\text{CeO}_2$ , а каталітичні властивості починають погіршуватися (рис. 6.27). Тому оптимальним складом для каталізатору слід вважати заміщену сполуку  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

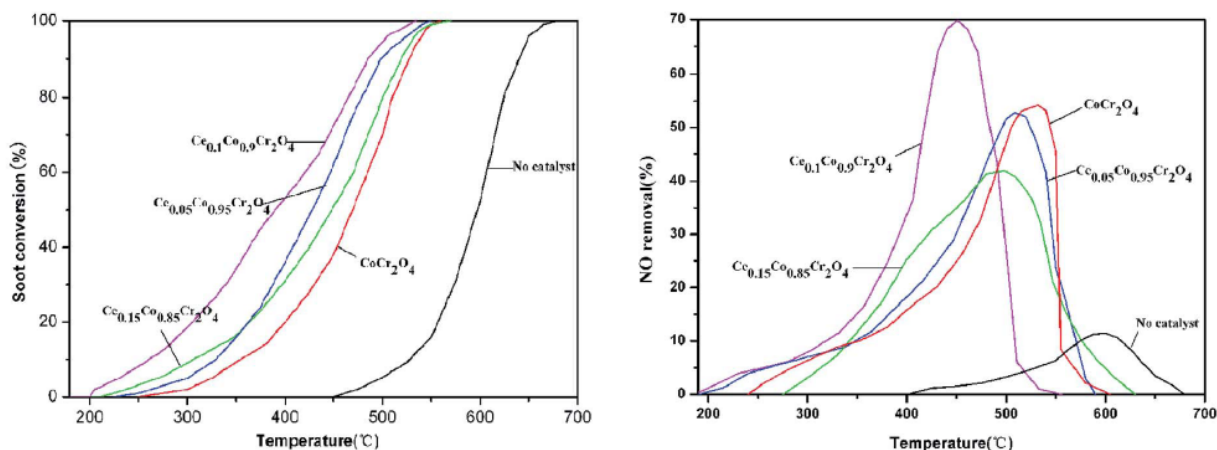


Рис. 6.27. Залежність каталітичного окиснення сажі та NO від температури над каталізаторами  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0-0,15$ ).

Для дослідження стабільності найбільш перспективного каталізатора було проведено п'ять послідовних каталітичних циклів окиснення сажі і NO над  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Одержаний результат наведено на рис. 6.28. В цілому, близькі характеристики було отримано у всіх 5 каталітичних циклах і ніякої суттєвої дезактивації каталізатора не спостерігалось як по відношенню конверсії сажі, так і NO. Слід відмітити, що після третього циклу каталізатор, схоже, стабілізується за своєю каталітичною активністю.

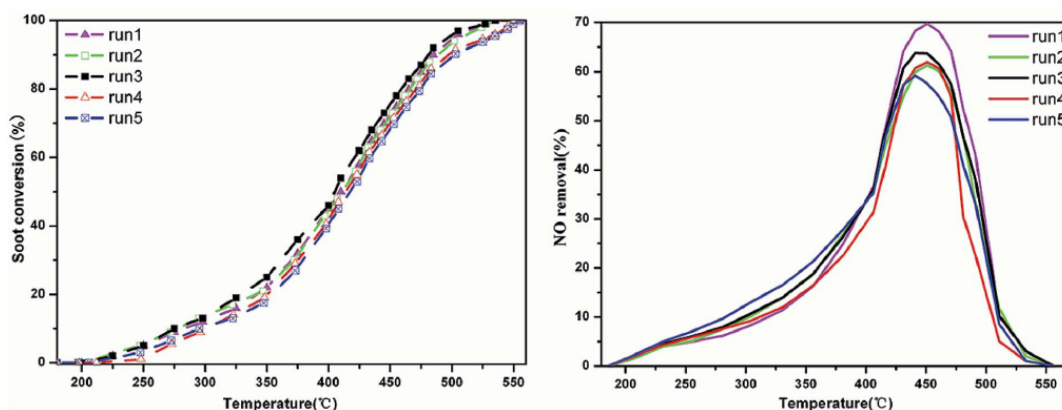


Рис. 6.28. Дослідження стабільності  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$  для п'яти послідовних каталітичних циклів.

Наступна серія розроблених каталізаторів для знешкодження  $\text{NO}_x$  газів базувалася на оксидній системі  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ . Ця система є прототипом відомого промислового каталізатора  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{Mo})/\text{TiO}_2$  для селективного каталітичного відновлення (SCR), що демонструє високу активність і стабільність у вузькому інтервалі температур 300-400°C [246,247]. Система  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ , як базис для перспективних каталізаторів з хорошою продуктивністю SCR, на сьогодні привертає все більшу увагу, причому на властивості цих каталізаторів суттєво впливає не лише склад, а й морфологія частинок [252-254,256,257]. У цій роботі  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  каталізатори було отримано золь-гель методом при варіюванні кількості оксиду вольфраму у зразках.

Синтез каталізаторів здійснювали за наступною методикою: суміш бутилату титану, безводного етанолу та оцтової кислоти у мольних пропорціях 1:1:6 перетворювали у стійку дисперсію шляхом ультразвукової обробки. Після чого при перемішуванні та по краплям додавали розчин вольфрамату амонію (у кількості, необхідній для забезпечення бажаного вмісту в системі  $\text{WO}_3$ ) і продовжували перемішування ще 1 год. Надалі відстоювали розчин до формування гелю. Гель висушували при 60°C за 10 год. та отриманий продукт відпалювали при 600°C протягом 5 год. Отримані зразки, що містили різну кількість оксиду вольфраму маркували як  $\text{W}_m/\text{Ti}$ , де  $m$  – масова частка  $\text{WO}_3$  у %.

Дослідження фазового складу зразків методом РФА (рис. 6.29a) виявило наявність лише кристалічної форми  $\text{TiO}_2$  в модифікації анатазу. Дифракційні піки, що характерні для  $\text{WO}_3$  відсутні, навіть при вмісті оксиду вольфраму на рівні 30 % мас. Таким чином, у всіх випадках  $\text{WO}_3$  повинен знаходитися в аморфному стані. Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання (рис. 6.29b) показав, що для зразка  $\text{W}_{10}/\text{Ti}$  реалізується слабкий пік близько 790  $\text{cm}^{-1}$ , який може бути віднесений до коливань в ґратці анатазу. Однак, цей пік практично повністю зникає при вмісті  $\text{WO}_3$  більше 15 % мас. Більш того, характерні смуги кристалічного  $\text{WO}_3$  (близько 806 та 715  $\text{cm}^{-1}$ ) відсутні. Отже, можна зробити висновок, що частки оксиду вольфраму суттєво дисперговані в матриці анатазу. Піки комбінаційного розсіювання для зв'язків  $\nu(\text{W=O})$  при тетраедричному і октаедричному оточенні



титану зазвичай знаходяться в діапазоні частот 950-1050  $\text{cm}^{-1}$ . Відповідно, перекривання цих піків не дозволяє однозначно визначити тип оксиду вольфраму, який присутній у матриці анатазу.

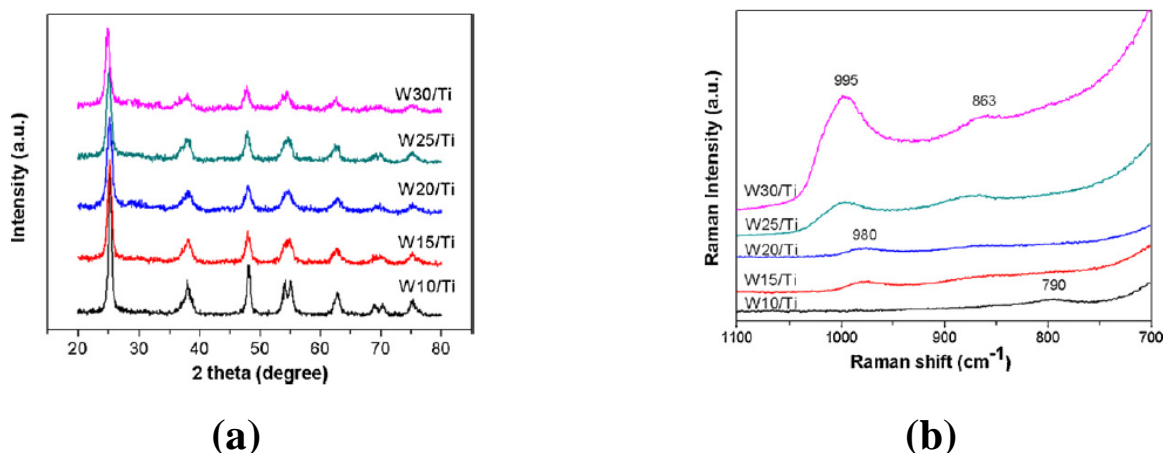


Рис. 6.29. Результати РФА (а) та спектроскопії комбінаційного розсіювання (б) для зразків каталізаторів W<sub>m</sub>/Ti при різному вмісті WO<sub>3</sub>.

Метод BET було використано для оцінки площі поверхні отриманих W<sub>m</sub>/Ti зразків. У таблиці 6.4 об'єднано результати обрахунків розмірів кристалітів (D<sub>c</sub>) (відповідно до результатів порошкової рентгенографії), вимірювань площі поверхні (S<sub>a</sub>), об'єму пор (P<sub>v</sub>) і діаметру пор (D<sub>p</sub>). Середні розміри кристалічних зерен матеріалу зменшуються від 14 до 8 нм при збільшенні кількості вольфраму у складі до 25%. При цьому, загальна площа поверхні збільшується від 44,5 (W<sub>10</sub>/Ti) до 147,2 (W<sub>25</sub>/Ti)  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , однак при більшому вмісті оксиду вольфраму ця залежність порушується (табл. 6.4). А отже, збільшення кількості WO<sub>3</sub> інгібує ріст кристалітів анатазу та призводить до збільшення загальної площі поверхні. Значна площа поверхні сприяє підвищенню активності каталізатору, однак велика щільність WO<sub>3</sub> є не сприятливим фактором і може навпаки зменшувати сумарну площу поверхні, що і спостерігається для зразків з вмістом WO<sub>3</sub> більше 25 % (табл. 6.4).

Таблиця 6.4.

Розмір кристалітів (D<sub>c</sub>), площа поверхні (S<sub>a</sub>), об'єм пор (P<sub>v</sub>) та діаметр пор (D<sub>p</sub>) для каталізаторів W<sub>m</sub>/Ti.

Зразок	D <sub>c</sub> (нм)	S <sub>a</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	P <sub>v</sub> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	D <sub>p</sub> (нм)
W <sub>10</sub> /Ti	14,4	44,5	0,035	1,808
W <sub>15</sub> /Ti	10,6	85,5	0,087	1,715
W <sub>20</sub> /Ti	10,1	97,8	0,127	2,650
W <sub>25</sub> /Ti	8,0	147,2	0,153	1,890
W <sub>30</sub> /Ti	9,8	130,3	0,160	2,093



Типові мікрофотографії ПЕМ для зразку  $W_{25}/Ti$  представлено на рис. 6.30. Як видно з рис. 6.30а, частинки неправильної форми мають розміри декілька сотень нанометрів, однак при більшій роздільній здатності (рис. 6.30b) стає помітним, що кожне з таких утворень є агломератом з величезної кількості наночастинок розмірами лише в декілька нанометрів. Цей результат цілком корелює з висновками РФА та ВЕТ. Обрана область для дифракції електронів (вставка на рис. 6.30b) показує, що наночастинки мають низьку ступінь кристалічності.

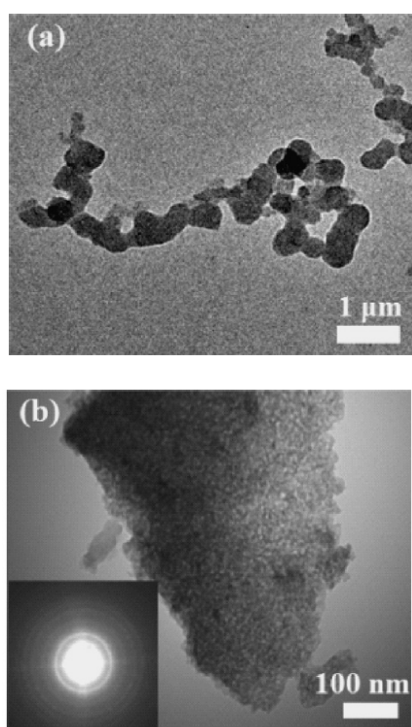


Рис. 6.30. Зображення ПЕМ для  $W_{25}/Ti$  при різному збільшенні.

Вимірювання каталітичної активності проводили при безперервному потоці газу в кварцовому трубчастому реакторі з нерухомою кулькою діаметром 10 мм, що містила 400 мг каталізатора. В якості газу носія використано азот, який включав 5 об. %, 500 ppm  $NO$  та 500 ppm  $NH_3$ . Дослідження проводили в діапазоні температур 350-600°C з кроком 50°C. Частку конверсії  $NO_x$  обраховували у відповідності до рівняння 6.17.

Отримані експериментальні криві відновлення  $NO_x$  над каталізаторами  $W_m/Ti$  наведено на рис. 6.31. З представлених результатів видно, що каталітична активність зростає зі збільшенням кількості  $WO_3$  від 10% до 25%, однак починає понижуватись для зразку  $W_{30}/Ti$  при 400°C. Для всіх каталізаторів (за винятком  $W_{30}/Ti$ )

усі каталітичні криві перетворення  $NO_x$  мають тенденцію до росту в інтервалі температур 350-500°C та зниження за температур 500-600°C. Очевидно, що склад  $W_{25}/Ti$  показує найкращу каталітичну активність в діапазоні значень температур 400-550°C (близько 80% перетворення  $NO_x$ ) з максимумом при 500°C (конверсія сягає 90%). Більш детально каталітичні властивості  $W_m/Ti$  каталізаторів описано у нашій роботі [466].

Наступним об'єктом дослідження були каталізатори селективного відновлення  $\text{NO}_x$  на основі оксидів  $\text{CeO}_2\text{--WO}_3$  (CeW каталізатори). Такий тип каталізаторів визначається хорошою продуктивністю SCR, однак їх промислове використання для очистки газів вугільних електростанцій чи викидів сміттєспалювальних заводів зіштовхується з низкою серйозних проблем, пов'язаних з отруєнням каталізатору. Одним з отруйників є йони лужних металів, які потрапляють на поверхню каталізатора разом з летючою золою. Накопичення лужних металів зменшує кількість і силу кислотних центрів Бренстеда на поверхні каталізатора [262].

При розгляді CeW каталізаторів основну увагу було сконцентровано саме на вирішенні цієї проблеми. CeW каталізатори отримували методом сумісного осадження при молярному співвідношенні церію до вольфраму 1:1. Розраховані кількості нітрату церію і метавольфрамату амонію розчиняли у розчині оксалатної кислоти та при перемішуванні додавали осаджувач – надлишок розчину карбаміду. Осад відфільтровували, промивали дистильованою водою та висушували на повітрі при  $120^\circ\text{C}$  протягом 12 год. В подальшому проводили термообробку при  $500^\circ\text{C}$  впродовж 5 год., подрібнювали та просіювали, отримуючи фракцію менше 60 мкм (такі зразки в подальшому названі «свіжі»). Також було отримано прототип комерційного каталізатора V–W/Ti з вмістом  $\text{V}_2\text{O}_5$  близько 1 %мас.

Для модельного отруєння йонами лужних металів і подальшої регенерації свіжі каталізатори просочували розчинами  $\text{KNO}_3$  і  $\text{NaNO}_3$  різної концентрації. Після цього зразки висушували при  $120^\circ\text{C}$  (12 год.) та прожарювали  $500^\circ\text{C}$  (5 год.). Свіжі каталізатори були отруєні 0,30, 1,00 мас. % K і 0,18, 0,58 мас. % Na, а також 0,50 мас. % K і 0,29 мас. % Na. Такі значення являють собою еквівалентні молярні

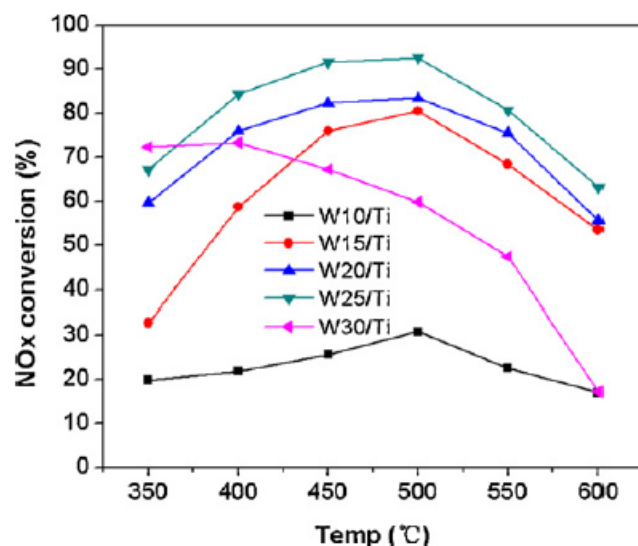


Рис. 6.31. Перетворення  $\text{NO}_x$  над  $\text{W}_m/\text{Ti}$  каталізаторами за різних температур.

співвідношення K:Na і мають той же порядок величини, що і кількість лужних металів, легованих у каталізатори SCR після 600-700 год. роботи [261]. Ці зразки позначали як «0,3K», «Na&K» і т. д. Подальше завантаження свіжих і отруєних каталізаторів на поверхню не відрізнялися та становила близько  $64 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Регенерацію отруєних каталізаторів проводили шляхом промивання гарячою водою, наприклад 300 мг проби послідовно тричі 30 мл води по 30 хв. при  $60^\circ\text{C}$ . Потім зразки сушили при  $120^\circ\text{C}$  (6 год.) та маркували як «0.58 Na Re» і т.д.

Вимірювання каталітичної активності проводилися в кварцовому реакторі з нерухомою кулькою (діаметр 9 мм) з нанесенням 300 мг каталізатора. В якості основного газу використано азот, що містив 500 ppm NO, 500 ppm  $\text{NH}_3$  та 3% об.  $\text{O}_2$ . Склад газової суміші після реакції (NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) безперервно контролювали з використанням FTIR спектрометрії. Данні про активність при певних температурах фіксували після досягнення рівноважного стану (через 30 хв.).

Порівняння активності відповідних CeW, V-W/Ti і легованих 1% калію каталізаторів для температурного інтервалу  $100\text{-}300^\circ\text{C}$  представлено на рис. 6.32a. Не легований CeW каталізатор проявляє дещо вищу активність порівняно з V-W/Ti при температурі нижче  $280^\circ\text{C}$  (максимум перетворення  $\text{NO}_x$  близько 99% досягається вже при  $220^\circ\text{C}$  і зберігається до  $300^\circ\text{C}$ ). Для легованих зразків цих каталізаторів активність знижується. Так для V-W/Ti типу активність перетворення  $\text{NO}_x$  не перевищила 30 % (рис. 6.32a). Активність отруєного CeW каталізатора також знижується, однак в значно меншій мірі (конверсія  $\text{NO}_x$  вище  $200^\circ\text{C}$  перевищує 70 %). Такий результат показує, що розроблений CeW суттєво стійкіший при отруєнні йонами лужних металів порівняно з традиційним V-W/Ti каталізатором.

На рис. 6.32b представлено результати для SCR-активності K-Na-легованих CeW каталізаторів, а також їх селективність до сорбції  $\text{N}_2$ . Одержані дані свідчать, що ступінь дезактивації каталізатора залежить від кількості металів-отруювачів. Каталізатор Na&K є менш активний при низьких температурах, але здійснює більш високу конверсію  $\text{NO}_x$  вище  $200^\circ\text{C}$  порівняно з каталізаторами 1,0 K і 0,58 Na.

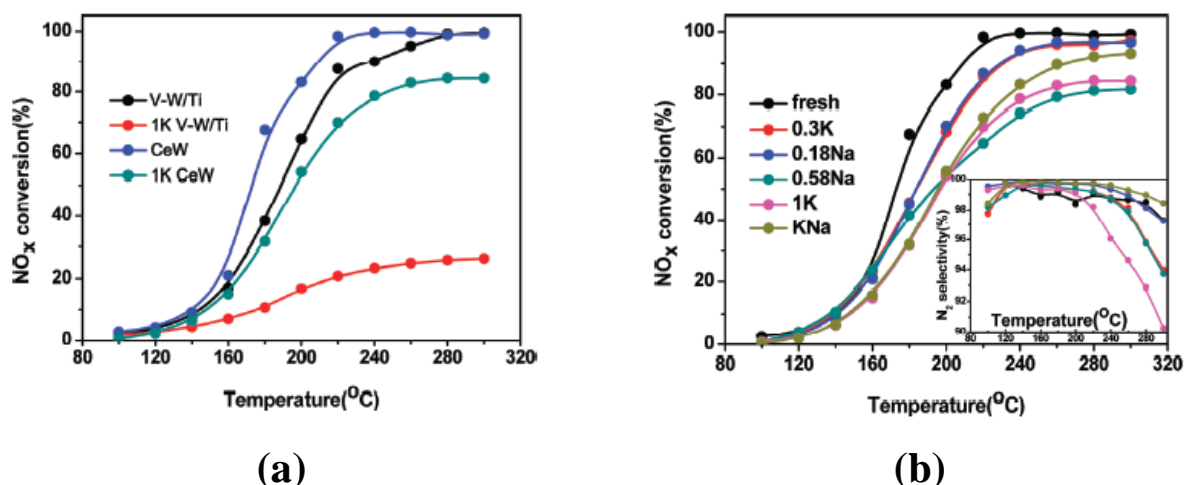


Рис. 6.32. SCR активність в температурному інтервалі 100-300°C для: (a) CeW, V-W/Ti та легованих 1% калію CeW каталізаторів; (b) чистого і легованого лужними металами CeW каталізатору (вставка: N<sub>2</sub> сорбція).

При однаковій молярній концентрації калій викликав більшу дезактивацію, ніж натрій нижче 200°C, що вказує на його більш потужну нейтралізуючу властивість. При цьому сорбція N<sub>2</sub> (вставка на рис. 6.32b) для отруєних каталізаторів істотно не зменшилася. У всьому діапазоні температур утворення N<sub>2</sub>O менше 10%.

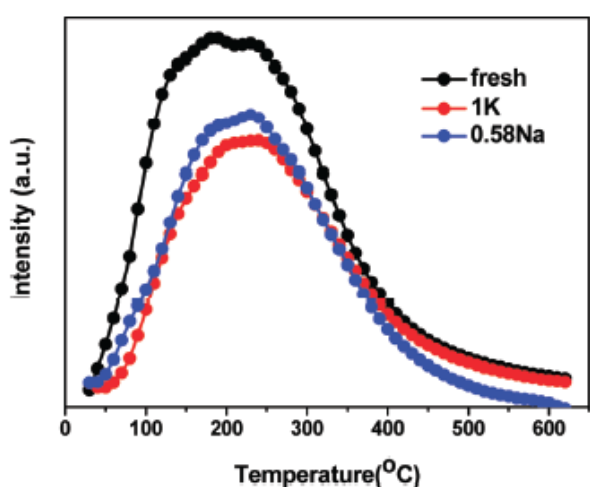


Рис. 6.33. NH<sub>3</sub> сорбція-десорбція для чистого та отруєного калієм чи натрієм CeW каталізаторів.

В подальшому було проаналізовано механізми отруєння каталізаторі CeW йонами лужних металів з точки зору кислотності і основності. На рис. 6.33 наведено профілі кривих сорбції-десорбції при температурах 30-620°C для свіжого і отруєних каталізаторів. Свіжий каталізатор демонструє два піки сорбції-десорбції NH<sub>3</sub> близько 174 і 236°C, які можна віднести до слабо та сильно зв'язаних молекул NH<sub>3</sub>.

Для зразків, які містять йони лужних металів сорбція NH<sub>3</sub> зменшується у послідовності чистий > 0,58Na > 1,0K, що добре корелює з результатами SCR.

Дослідження типу, міцності та кількості поверхневих кислотних ділянок для каталізаторів CeW, а також проведені для них теоретичні розрахунки (DFT) деталізовано розглянуто у нашій роботі [358]. Як основний висновок, слід

відзначити, що CeW каталізатори є більш стійкими відносно отруєння йонами металами у порівнянні з промисловими аналогами типу з V-W/Ti. Більш того, каталітичну активність CeW отруєного каталізатора можна швидко поновити до рівня 90% початкової активності.

На рис. 6.34 показана активність отруєних каталізаторів після регенерації гарячою водою в порівнянні зі свіжими. Регеновані каталізатори демонструють більш високу активність, ніж відповідні отруєні, що свідчить про можливість розчинення деяких поверхневих оксидів лужних металів в гарячій воді і видалення їх з поверхонь каталізаторів. Крім того, конверсія  $\text{NO}_x$  регенованих зразків при температурі нижче  $160^\circ\text{C}$  є вищою, ніж у свіжого каталізатора CeW. Такий ефект, напевно, пов'язано з появою на поверхні оновлених гідрооксидних груп.

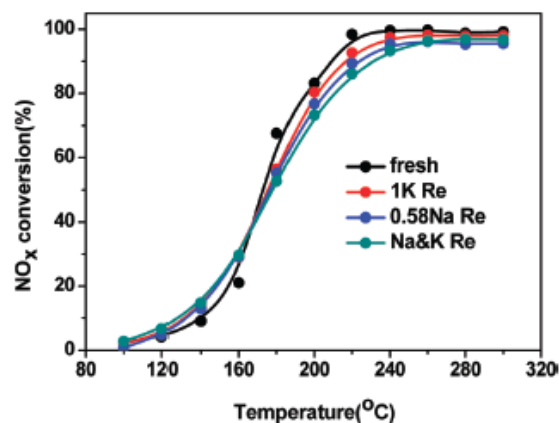


Рис. 6.34. SCR активність свіжого та регенованих CeW каталізаторів.

Металеві наноструктури викликають значний інтерес завдяки величезному потенціалу їх застосування в якості каталізаторів [212-215]. За останній час для досягнення більш високої каталітичної активності та ефективності прикладені значні зусилля для зміни форми і розміру наноструктур благородних металів, оскільки каталітичні характеристики і стабільність каталізаторів сильно залежать від морфології наночастинок [230,231]. Іридій, як і інші благородні метали, демонструє велику різноманітність потенційних застосувань для гомогенного та гетерогенного каталізу. Зокрема, наночастинки іридію можуть бути використані як каталізатори окиснення CO [224] і розкладу аміаку [227], що спонукало нас більш детально дослідити такі системи для створення високоефективних каталізаторів.

Синтез нанодруза та наночастинок металічного іридію проводився за типовою схемою, яка описана нижче.  $\text{IrCl}_3$  (0,33 ммоль) та 5 мл октадециламіну поступово при інтенсивному перемішуванні в атмосфері азоту нагрівали до  $120^\circ\text{C}$  і витримували при цій температурі 30 хв. Після цього отриманий колоїд продовжували нагрівати зі

швидкістю  $10^\circ \cdot \text{хв}^{-1}$  до  $290^\circ\text{C}$  (паралельно через певні проміжки часу відбирали аліквоти розчину для характеристикації). По мірі протікання реакції колір реакційного розчину поступово змінювався від світло-жовтого ( $250^\circ\text{C}$ ) до чорного ( $290^\circ\text{C}$ ). Кінцевий продукт виділяли центрифугуванням ( $13000 \text{ об./хв.}$ ), тричі промивали сумішшю толуолу і метанолу, потім хлороформом і двічі ацетоном. Одержаний продукт диспергували у неполярних розчинниках до формування стабільного колоїдного розчину нанодруз (надалі NDs) іридію. Наночастинки (надалі NPs) іридію були отримані у аналогічний спосіб, за винятком того, що вихідний розчинник складався з суміші октадециламіну та триоктилфосфіну у пропорції 1:1.

Колоїдні NDs чи NPs іридію наносили на підкладки-носії оксидів чи гідроксидів. Наприклад, для нанесення на  $\text{Fe(OH)}_x$  до водного розчину  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  додавали дисперсію Ir-NDs в етанолі та проводили ультразвукове диспергування ( $10 \text{ хв.}$ ). Потім при перемішуванні у суміш по краплям додають надлишкову кількість водного розчину NaOH. Після перемішування протягом 2 год. осад центрифугували, промивали гарячою дистильованою водою і висушували при  $80^\circ\text{C}$  (6 год.). У випадку підкладок-носіїв  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CeO}_2$  колоїдні розчини оксидів та Ir-NDs у хлороформі піддавали дії ультразвуку та висушували при  $80^\circ\text{C}$  протягом 6 год.

ПЕМ зображення синтезованих наночастинок показані на рис. 6.35a,b. Загалом, отримані Ir-NDs частинки є однорідними за дисперсністю та розміром (рис. 6.35a), однак більше збільшення виявляє, що частинки діаметром близько 20 нм складаються з більш дрібних частинок розміром близько 3 нм (рис. 6.35b). За результатами порошкової дифракції (рис. 6.35c) визначено, що отримані наночастинки є металічним іридієм (JCPDS 87-0715). Ріст наночастинок металу у вигляді дендритів відбувається у різні боки від центру зародка (рис. 6.35d) з формуванням доменів. Результати досліджень ПЕМ високої роздільної здатності, зібрані з однієї з гілок (рис. 6.35e), засвідчують утворення кристалічної ґратки іридію – сітка з кроком 0,22 нм відповідає площині (111) для металічного іридію. Цей висновок також підтверджують результати електронографії цієї ж ділянки (рис. 6.35e).

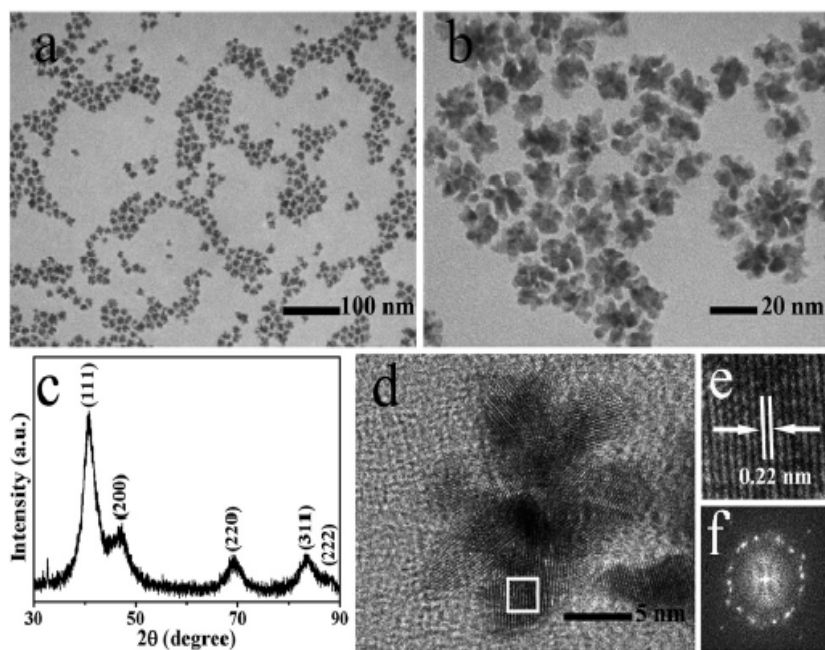


Рис. 6.35. Характеризація Ir-NDs частинок: (a, b) зображення ПЕМ наночастинок при різному збільшенні, (c) результати РФА, (d,e) зображення ПЕМ високої роздільної здатності, (f) результат електронографії.

Дослідження зразків аліквот (РФА та ПЕМ аналіз), відібраних на різних етапах синтезу, дозволяє встановити загальний механізм утворення кінцевого продукту. Результати рентгенівської дифракції засвідчують, що на початковому етапі  $\text{Ir}^{3+}$  відновлюється до  $\text{Ir}^0$ , причому спостерігається поступовий ріст наночасточок (широка дифракційна смуга від

площини максимум (111) поступово звужується по мірі протікання реакції).

У початковій стадії реакції (1 хв.) головним чином утворюються зародкові наночастинки (рис. 6.36a), однак вже досить швидко (через 2 хв.) їх кількість стабілізується (рис. 6.36b), а через 5 хв. розпочинається швидка агрегація та ріст дендритів (рис. 6.36c). Після 15 хв., по суті, всі одиничні частинки іридію зникають і перетворюються на розгалужену структуру із загальною дендритною морфологією (рис. 6.36d). При цьому Ir-NDs наноструктури не виявляють будь-яких морфологічних змін протягом наступних 2 год. Запропонована загальна схема агломерації наночастинок іридію зображено на рис. 6.36e та є близькою до за механізмом до формування Pt-NDs наноформ [471].

Випробування на каталітичну активність по відношенню до окиснення оксиду вуглецю (II) проводили при завантаженні каталізаторів близько 100 мг для режиму безперервного потоку газу. Як газ-носіє використано аргон, що містив 1 % об. CO та 10 % об.  $\text{O}_2$ . Конверсія CO розраховувалася по зміні концентрації з вхідних і вихідних газів, що відповідало формулі:



$$\text{CO}_{\text{conv}}(\%) = \frac{([\text{Co}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})}{[\text{Co}]_{\text{in}}} \cdot 100\% \quad (6.18)$$

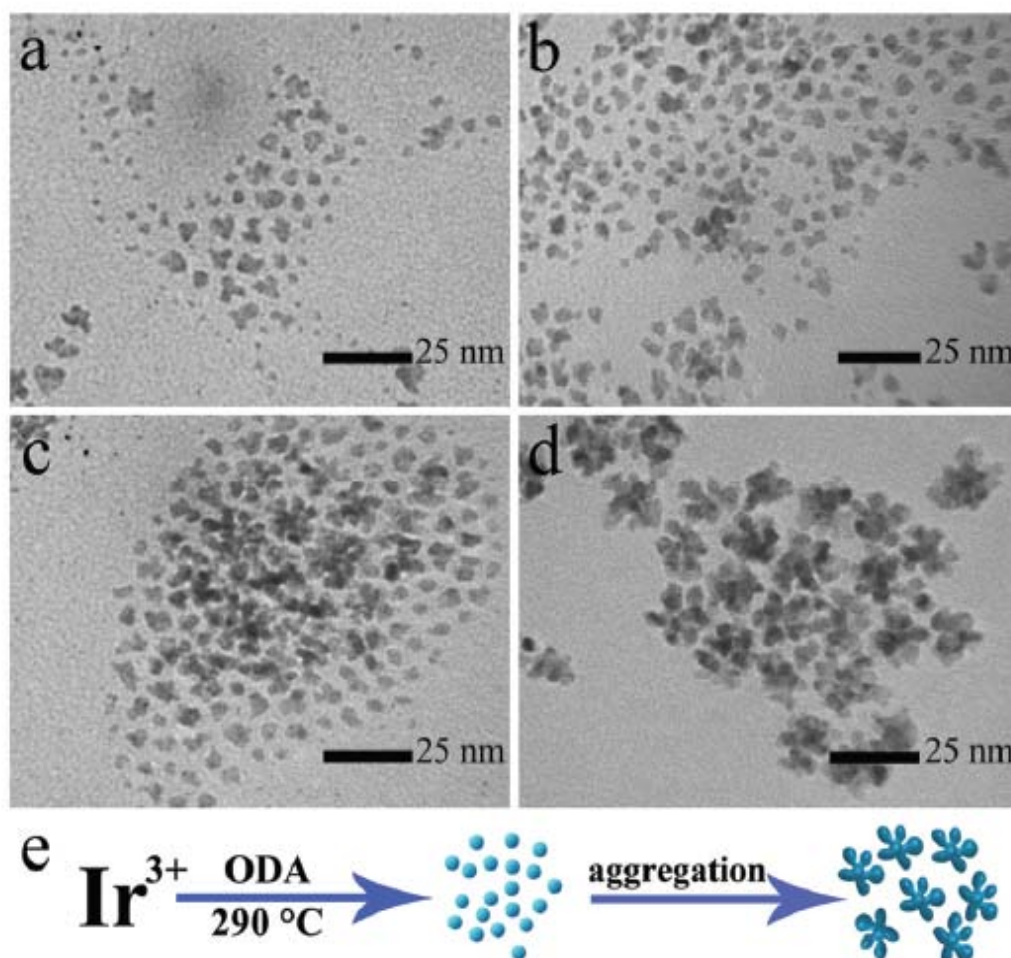


Рис. 6.36. Формування нанодендритних Ir-NCs та загальна схема їх утворення: (а–d) зображення ПЕМ для часових проміжків реакції 1, 2, 5 і 15 хв., відповідно; (е) схематична ілюстрація запропонованого механізму зростання Ir-NDs.

Слід зазначити, що нанесення наночастинок благородних металів на оксиди перехідних металів є сприятливим фактором для каталітичної активності утвореного композиту, так як оксиди проявляють значний вплив на електронну структуру металевих каталізаторів та каталітичні характеристики. Зокрема,  $\text{Fe}(\text{OH})_x$  каталітична підкладка суттєво збільшує каталітичний ефект. Відповідно, для створення ефективних каталізаторів окиснення CO нанесення Ir-NDs проводили на різні типи підкладок:  $\text{Fe}(\text{OH})_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CeO}_2$ . Як еталон порівняння було обрано комерційний каталізатор – металічний іридій (4 мас.%) нанесений на  $\text{Fe}(\text{OH})_x$  підкладку (подальше позначення як IrbFe4).

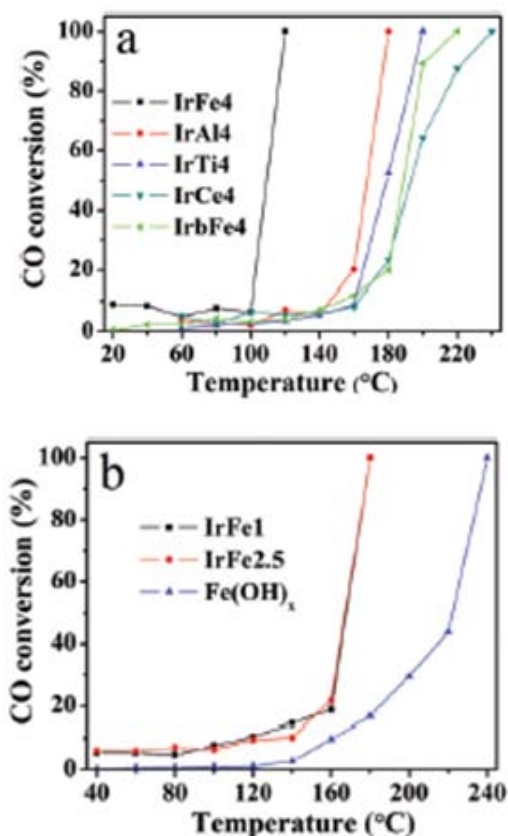


Рис. 6.37. (а) Каталітичну активність окиснення СО на  $\text{Fe}(\text{OH})_x$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{TiO}_2$ - та  $\text{CeO}_2$ - Ir-NDs і комерційного  $\text{Fe}(\text{OH})_x$ -Ir каталізаторів; (б) залежність конверсії СО від температури для IrFe2.5, IrFe1 та  $\text{Fe}(\text{OH})_x$ .

На рис. 6.37а наведено залежності конверсії СО від температури для Ir-NDs частинок нанесених на  $\text{Fe}(\text{OH})_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CeO}_2$  (марковані як IrFe4, IrAl4, IrTi4, IrCe4, відповідно) та комерційного каталізатора (IrbFe4). При температурах нижче 100°C усі каталізатори проявляють низьку активність. Для комерційного зразку IrbFe4 при 160°C конверсія СО становить 20% та сягає 100% лише за температури 220°C. Для створених каталізаторів IrFe4 і IrAl4 різкий стрибок каталітичної активності спостерігається при 100 і 160°C, відповідно. Тому в наступних експериментах, основну увагу було зосереджено на IrFe4 каталізаторі. Були виготовлено схожі до комерційних зразки Ir-NPs, які містили 4 мас.% Ir, однак для них також стрибок каталітичної активності окиснення СО спостерігався при 100°C.

Отже, високу каталітичну активність IrFe4 пов'язано саме з наявністю Ir-NDs наноструктури, що слід пов'язувати з більшою питомою площею поверхні. Рис. 6.37b ілюструє профілі каталітичної активності різних концентрацій Ir-NDs на поверхні  $\text{Fe}(\text{OH})_x$  (позначається як IrFe2.5 і IrFe1 для Ir 2,5 і 1 мас.%, відповідно) та чистого  $\text{Fe}(\text{OH})_x$ . Обидва зразки IrFe2.5 і IrFe1 показали порівнянні рівні активності при окисненні СО, а температура для повного перетворення СО збільшилася до 180°C. Діапазони температур для повного перетворення СО може бути скориговані у певних рамках шляхом зміни концентрації Ir-NDs частинок.

Таким чином, значна каталітична активність Ir-NDs наноструктур обумовлена значною питомою поверхнею, а відповідні каталізатори мають перспективи практичного застосування для окиснення CO.

#### 6.4. Висновки до розділу 6

1. Досліджено особливості вирощування наноструктурованих карбонат-гідроксидів кобальту та нікелю на струмопровідних підложках для синтезу високоефективних електрокаталізаторів розкладу води. Показано, що швидкість їх осадження є ключовим фактором для отримання 1D чи 2D наноформ з відмінною морфологією. Вплив на швидкість осадження в гідротермальних умовах може бути здійснений шляхом підбору концентрацій вихідних реагентів або за рахунок додавання допоміжних реagentів-комплексоутворювачів.

2. Для 1D наноструктурованого біметалічного фосфіду NiCoP (загострені нанодрти) показано, що запропонована структуризація забезпечує надзвичайно високу каталітичну ефективність, як для реакції виділення O<sub>2</sub> (перенапруга 370 мВ при струмі 100 мА·см<sup>-2</sup>), так і H<sub>2</sub> (перенапруга 197 мВ, струм 100 мА·см<sup>-2</sup>). Електролізер з зазначеним біфункціональним електрокаталізатором при різниці потенціалів 1,64 В забезпечує щільність струму 20 мА·см<sup>-2</sup>. Такі високі характеристики зумовлені не лише хімічним складом і високою площею поверхні, а й швидким електронним транспортом від поверхні каталізатора до струмоприймача, що є наслідком формування певного типу наноструктури.

3. Розроблено нову стратегію створення фотоанодів з високою ефективністю розкладу води. Використавши принципи інтерфейс-інженерії були послідовно скомбіновані 3D шари фотокаталізатора (BiVO<sub>4</sub>) та електрокаталізаторів (змішані LDH оксиди/гідроксиди). Основними факторами, що підвищують ефективність OER процесу для створених гетероструктурованих фотоанодів є формування ефективного та низько-енергетичного інтерфейсу між LDH та BiVO<sub>4</sub>, який сприяє швидкому транспорту носіїв заряду, підвищує поглинання світла завдяки LDH

покриття, що пришвидшує OER кінетику. Зроблені висновки базувалися як на проведених теоретичних розрахунках, так і отриманих експериментальних даних.

4. На основі складних оксидів ( $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0 - 0,15$ ), композитів  $\text{WO}_3\text{--TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--WO}_3$ ) та метал-оксидних систем ( $\text{Ir--Fe(OH)}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  чи  $\text{CeO}_2$ ) розроблено низку ефективних каталізаторів для зниження рівню шкідливих викидів у атмосферу (нітрозних газів, сажі, оксиду карбону (II)). Висока ефективність створених каталізаторів забезпечується в першу чергу одержанням наноформ у зазначених системах, а також вдалим підбором хімічного складу. Підвищену каталітичну активність і стійкість у порівнянні з низкою відомих промислових прототипів встановлено не лише експериментально, а й пояснено на основі ряду теоретичних розрахунків.

## РОЗДІЛ 7

### МАТЕРІАЛИ З ОСОБЛИВИМИ ОПТИЧНИМИ ТА ЛЮМІНІСЦЕНТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЙ

У цьому розділі розглядаються отримані експериментальні результати та теоретичні розрахунки для низки наноматеріалів з практично корисними люмінесцентними, оптичними та напівпровідниковими властивостями, які можуть використовуватись для енергозберігаючих технологій чи при енергоперетворенні. Представлені результати детально розглядаються у роботах [472-476].

#### 7.1. Вплив наноструктурування на люмінесцентні властивості $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ легованого йонами лантаноїдів

Оксидні матеріали, що містять іони рідкісноземельних елементів (РЗЕ), мають значний потенціал до застосування як люмінофори для енергозберігаючих технологій. Наноструктурованість таких матеріалів суттєво збільшує відношення їх поверхні до об'єму, що передбачає можливість поліпшення певних оптичних характеристик. Ефективність такого підходу розглянуто у цьому підрозділі на прикладі подвійного молібдату  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , що леговано йонами РЗЕ чи їх парами.

Подвійні молібдати загального складу  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$  – лужний метал,  $\text{M}^{\text{III}}$  – РЗЕ) належать до структурного типу  $\text{CaMoO}_4$ . Вони досліджувалися як привабливі та стійкі матеріали для лазерів та люмінофорів [477,478]. Однак, розробки пов'язані зі створенням фотонних кристалів цього класу сполук не проводили і це також було поставлено в основні задачі цього дослідження. Тут для  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  розглядалося декілька варіантів легування: йонами  $\text{Eu}^{3+}$  та парами йонів  $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  чи  $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ .

Для одержання  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  зразків застосовано золь-гель метод із використанням методу шаблону сфер латексу РММА. На першому етапі були отримані монодисперсні латексні сфери РММА контрольованого (розмір від 760 до  $\approx 1030$  нм), у відповідності до роботи [479]. Потім для тонкоплівкового шаблону використовувався принцип самозбірки. Колоїдна суспензія мікросфер РММА поміщалася на скляну підкладку і висушувалася при  $35^\circ\text{C}$  2 дні. Як результат,

колоїдні сфери повільно само організовуються до високо упорядкованих масивів. Після осадження РММА для підвищення фізичної міцності мікросфер проводили висушування протягом 1 год. при 120°C.

Для приготування наноструктурованих сполук  $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,12, 0,16$ ),  $\text{NaY}_{0,99-x}(\text{MoO}_4)_2:1\%\text{Tb}^{3+},x\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0-0,06$ ),  $\text{NaY}_{0,98-x}(\text{MoO}_4)_2:2\%\text{Er}^{3+},x\text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0-0,4$ ) необхідні кількості солей  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$  та  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у діоінізованій воді, а як хелатуючий агент використовували лимонну кислоту. Суміш перемішували протягом 4 год. до утворення прозорого розчину. Такі розчини використовували для інфільтрації пустот шаблону капілярною силою. Після чого проводили термообробку при 500°C протягом 3 год., що створювало наночастинки зворотної репліки. Для отримання зразків порівняння того ж складу, частину наноструктурованих зразків піддавали деструкції шляхом перетирання в агатовій ступці.

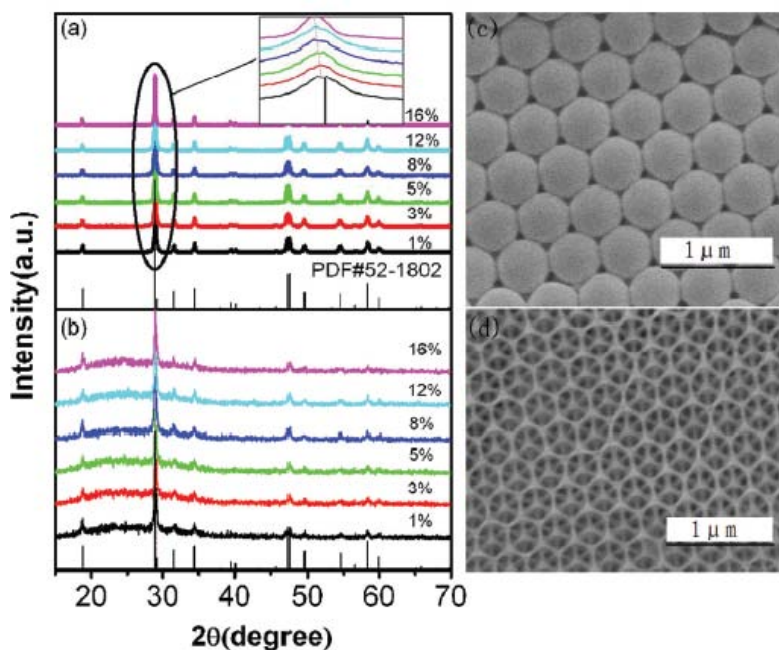


Рис. 7.1. РФА  $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,12, 0,16$ ) для (а) зразків порівняння та (б) наноструктурованих зразків; (с) мікрофотографії СЕМ РММА темплату та (д) створеної 3D об'ємної наноструктури  $\text{NaY}_{0,99}(\text{MoO}_4)_2:1\%\text{Eu}^{3+}$ .

За результатами РФА (рис. 7.1а,б) усі синтезовані зразки ізоструктурні тетрагональній модифікації  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  (JCPDS № 52-1802) та не містять сторонніх фаз. По мірі зростання легування від 1 до 16 % дифракційні піки поступово зміщуються у бік менших значень кутів  $2\theta$  (вставка на рис. 7.1а), що пов'язано з заміщенням менших йонів  $\text{Y}^{3+}$  (0,893 Å) на більші  $\text{Eu}^{3+}$  (0,947 Å). Варто відзначити, що дифракційні піки для 3D



об'ємних наноструктур дещо уширюються (рис. 7.1b), як наслідок малогабаритного ефекту нанокристалів. Середній розмір кристалітів, обрахований за формулою Шеррера з даних РФА, для  $\text{NaY}_{0.99}(\text{MoO}_4)_2:1\% \text{Eu}^{3+}$  склав близько 20 нм.

Мікрофотографія СЕМ на рис. 7.1с демонструє вихідний шаблон РММА, який формує решітку з періодом близько 470 нм. Об'ємна репліка  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , яка утворюється після випалювання шаблону, має вигляд впорядкованої гексагональної структури (рис. 7.1d) з відстанями між центрами гексагоналів 330 нм, що менше, ніж початковий розмір шаблону РММА через усадки діаметрів сфер при прожарюванні.

Для наноструктурованих  $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$  і зразків порівняння зміни швидкостей спонтанного випромінювання, яке обумовлено динамікою фотолюмінесценції для  $^5\text{D}_1-^7\text{F}_1$  і  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  переходів, досліджували при кімнатній температурі при збудженні випромінюванням з частотою 280 нм. Одержана динаміка фотолюмінесценції для  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  переходу наведена на рис. 7.2. Видно, що криві згасання для  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  переходу є майже

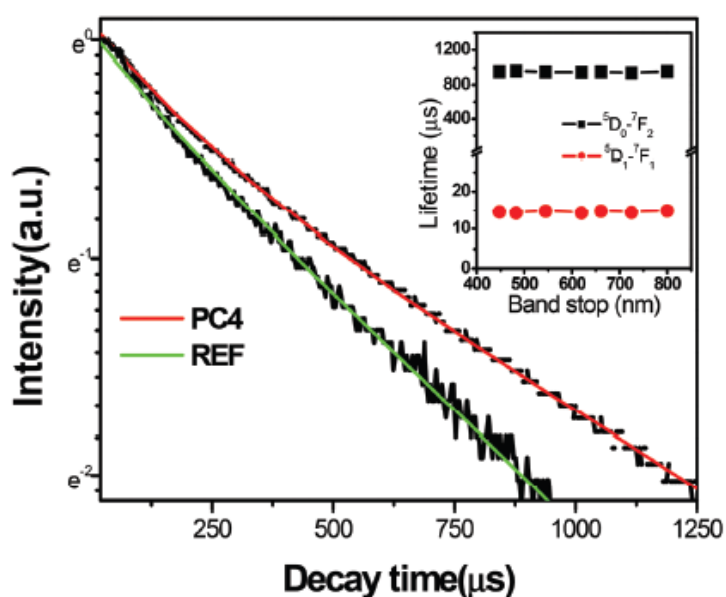


Рис. 7.2. Криві затухання фотолюмінесценції для переходу  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  при збудженні випромінюванням 280 нм. Вставка: залежність констант часу згасання від положення фотонної забороненої зони.

експоненціальними, а постійна часу згасання для наноструктурованого зразку (складає 950 мкс) збільшується приблизно на 56 % по відношенню до зразка порівняння (часу згасання складає 621 мкс). Як показано на вставці рис. 7.2, тривалість життя люмінесценції у РС практично не залежить від положення фотонної забороненої зони. Низка додаткових досліджень з цього приводу і аналіз отриманого результату проведено у нашій роботі [472].

Результати досліджень особливостей ефекту концентраційного гасіння центрів люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$  у наноструктурованих і еталонних зразках наведено на рис. 7.3а.



Для еталонних зразків інтенсивність люмінесценції європію спочатку зростає із збільшенням концентрації європію (до 8%), а потім зменшується з подальшим збільшенням його концентрації. У наноструктурованих зразках інтенсивність люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$  наближається до максимуму при концентрації 12%. Це вказує на те, що ефект концентраційного гасіння пригнічується. Таку ситуацію слід пов'язувати зі специфікою наноструктури. Отримані наноструктури мають шар товщиною всього 10-20 нм і це призводить до граничних ефектів, як в традиційних нанокристалах. У деяких нанокристалах, легованих рідкоземельними іонами, часто спостерігається, що концентрація гасіння активаторів вища, ніж у випадку відповідних мікророзмірних люмінофорів. Тобто, концентраційне гасіння значно пригнічено з причини обмеження розміру кристалу [480].

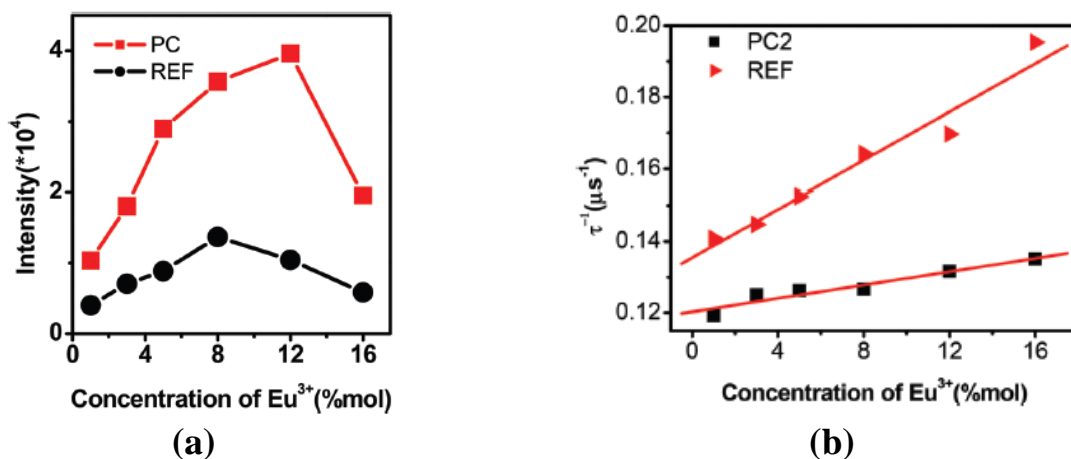


Рис. 7.3. (a) Інтегральні інтенсивності емісійних спектрів наноструктурованих (PC) та еталонних (REF) зразків  $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0,01-0,16$ ); (b) залежність між зворотною константою часу емісійного випромінювання  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  йонів  $\text{Eu}^{3+}$  та вмістом європію у  $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ .

Спонтанні швидкості емісії випромінювання РЗЕ також сильно залежать від концентрації легування активаторами, що обумовлено наявністю процесів міграції енергії і перехресною релаксацією. Результати вимірів динаміки випромінювання  $\text{Eu}^{3+}$  для  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  переходу для наноструктурованих і еталонних зразків при різній концентрації європію представлено на рис. 7.3b. Збільшення концентрації європію зазвичай сприяє міграції енергії  $\text{Eu}^{3+}$  на  $^5\text{D}_0$  рівень, що може призводити до легкого перенесення енергії збудженого стану  $\text{Eu}^{3+}$  в хаотично розподілені дефектні стани. Як результат, збільшується швидкість спонтанної емісії. Слід підкреслити, що при

наноструктуризації втрати енергії, викликані міграцією енергії з іонів  $\text{Eu}^{3+}$ , можуть бути значно пригнічені через структуру, тому швидкість спонтанного випромінювання змінюється не настільки швидко з ростом концентрації європію.

Вплив ефекту нано-структуризації на перенесення енергії від  $\text{Tb}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{3+}$  у базовій матриці  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  досліджували для твердих розчинів загального складу  $\text{NaY}_{0,99-x}(\text{MoO}_4)_2:1\% \text{Tb}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,06$ ). Спектри випромінювання цих твердих розчинів при збудженні частотою 486 нм наведено на рис. 7.4.

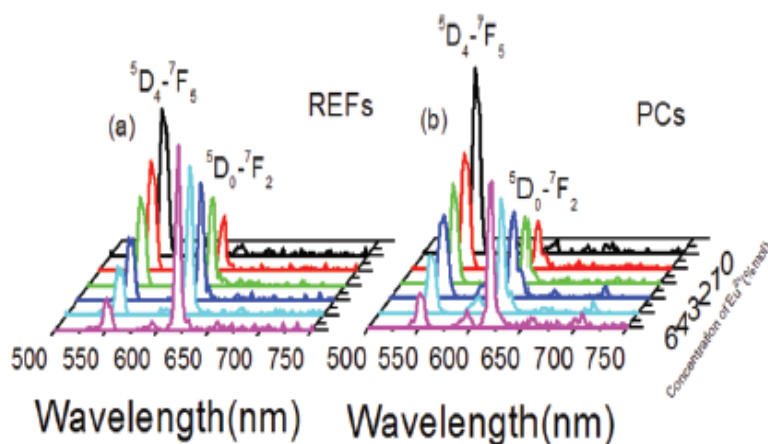


Рис. 7.4. Емісійні спектри твердих розчинів  $\text{NaY}_{0,99-x}(\text{MoO}_4)_2:1\% \text{Tb}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,06$ ) для зразків порівняння (REFs) та наноструктурованих зразків (PC).

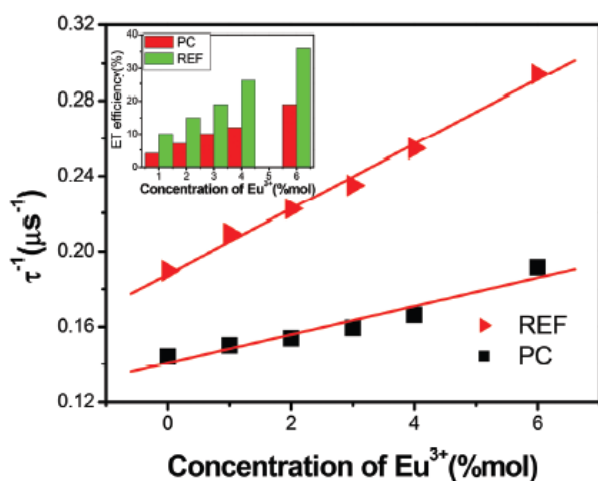


Рис. 7.5. Зворотна константа час згасання  $5\text{D}_4-7\text{F}_1$  переходу від ступеня легування іонами  $\text{Eu}^{3+}$  матриці  $\text{NaY}_{0,99-x}(\text{MoO}_4)_2:1\% \text{Tb}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,06$ ). Вставка: ефективність переносу енергії від іонів  $\text{Tb}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{3+}$  для наноструктурованих (PC) та зразків порівняння (REF).

Типовою люмінесценцією для іонів  $\text{Tb}^{3+}$  є три основних піки близько 546, 580 і 619 нм, які обумовлені  $5\text{D}_4-7\text{F}_5$ ,  $5\text{D}_4-7\text{F}_4$  та  $5\text{D}_4-7\text{F}_3$  переходами. Найбільш інтенсивним є зелене випромінювання  $5\text{D}_4-7\text{F}_5$  при 546 нм. У випадку одночасної наявності іонів  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Tb}^{3+}$  у кристалічній ґратці  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  люмінесценція спостерігається одночасно від обох лантановидів: для  $\text{Tb}^{3+}$  переходи  $5\text{D}_4-7\text{F}_5$  (546 нм) та  $5\text{D}_4-7\text{F}_4$  (580 нм) і для  $\text{Eu}^{3+}$   $5\text{D}_0-7\text{F}_1$  (598 нм) та  $5\text{D}_0-7\text{F}_2$  (619 нм). Зі збільшенням концентрації іонів  $\text{Eu}^{3+}$  інтенсивність випромінювання  $5\text{D}_4-7\text{F}_5$

(546 нм) поступово зменшується, у той час як частка випромінювання  ${}^5D_0-{}^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) збільшується як наслідок перенесення енергії від  $Tb^{3+}$  до  $Eu^{3+}$ . Ми проаналізували залежність динаміки люмінесценції для переходу  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$  від концентрації  $Eu^{3+}$  у наноструктурованих і еталонних зразках. Криві для інверсії констант часу загасання переходу  ${}^5D_4-{}^7F_5$  показані на рис. 7.5. Усі криві випромінювання можуть бути добре описані експоненціальною функцією. Зворотна константа часу розпаду іонів  $Tb^{3+}$  у зразках для порівняння швидко зростає зі збільшенням концентрації іонів  $Tb^{3+}$ , в той час як у наноструктуризації вона збільшується повільно. Це явище свідчить не тільки про існування перенесення енергії з  $Tb^{3+}$  до  $Eu^{3+}$ , але і про різницю між наноструктурованими зразками і зразками порівняння. Одержані експериментальні точки описує наступна функція:

$$\tau^{-1} \propto k + k_{ET}[Tb^{3+}] \quad (7.1),$$

де  $k$  – загальна швидкість електронного переходу для  $Tb^{3+}$ ,  $k_{ET}$  – середня швидкість передачі енергії від йонів  $Tb^{3+}$  до  $Eu^{3+}$ .

Оцінка результатів показує, що  $k_{ET}$  повинен відповідати значенням  $17,3 \text{ мс} \cdot \text{моль}^{-1}$  і  $7,8 \text{ мс} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $k$  значенням  $140 \text{ мс} \cdot \text{моль}^{-1}$  і  $188 \text{ мс} \cdot \text{моль}^{-1}$  для наноструктурованих зразків і зразків для порівняння, відповідно. Отже, загальна швидкість електронного переходу для  $4f-4f$  рівнів  $Tb^{3+}$  і швидкість передачі енергії від  $Tb^{3+}$  до  $Eu^{3+}$  сильно різняться. На підставі динаміки люмінесценції йонів  $Tb^{3+}$ , ефективність передачі енергії від  $Tb^{3+}$  до  $Eu^{3+}$  може бути приблизно оцінено як:

$$\eta = 1 - (\tau_{Tb1}/\tau_{Tb2}) \quad (7.1),$$

де  $\eta$  – ефективність передачі енергії,  $\tau_{Tb1}$  – константа тривалості життя  $Tb^{3+}$  для легованого  $Eu^{3+}$  зразку,  $\tau_{Tb2}$  – константа тривалості життя  $Tb^{3+}$  без легування  $Eu^{3+}$ . Таким чином, зі збуджених йонів  $Tb^{3+}$  більше енергії може бути перетворене у світло для наноструктурованих зразків.

Наступну серію твердих розчинів на основі  $NaY(MoO_4)_2$ , які містили в якості елементів-замісників ітербій, ербій або їх комбінації, також було виготовлено за наведеною вище методикою. Як вихідні компоненти теж використані нітрати відповідних лантанодів, а для отримання реплік синтезовані РММА сфери певних

розмірів (315, 340, 390, 410 та 425 нм). Загалом одержані тверді розчини на основі  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  зі ступенем заміщення ітрію йонами  $\text{Yb}^{3+}$  до 40% моль,  $\text{Er}^{3+}$  до 4% моль, або у комбінаціях  $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$  (марковано як ІОРС). Відповідні зразки порівняння (марковано REF) одержували механічним подрібненням 3D ІОРС наноструктур.

Як і в попередньому випадку, результати РФА виявили утворення твердих розчинів на основі тетрагонального  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  (JCPDS № 52-1802) та формування інших фаз зафіксовано не було (рис. 7.6). По мірі заміщення ітрію ітербієм спостерігається очікуваний зсув положень дифракційних ліній у бік зростання значень  $2\theta$  (рис. 7.6а, вставка), так як йоний радіус  $\text{Y}^{3+}$  (0,893 Å) >  $\text{Yb}^{3+}$  (0,858 Å).

Мікрофотографія СЕМ вихідних шаблонів РММА та отриманих наноструктур ІОРС практично не відрізняються для наведених вище твердих розчинів аналогічного принципу виготовлення (рис. 7.1с,d). В подальшому зразки, які було одержано від реплік зі сферами певних розмірів маркуються як ІОРС1, ІОРС2, ІОРС3, ІОРС4 і ІОРС5, що відповідає розмірам сфер 315, 340, 390, 410 та 425 нм.

Спектри оптичного пропускання для зразків ІОРС при вертикальному падінні світла на площину показано на рис. 7.7. Очевидно, що зразки ІОРС мають глибокі фотонні смуги з центром близько 426, 477, 507, 579 і 646 нм. Слід зазначити, що для РММА центри фотонних заборонених зон (PSB) для відповідних зразків розташовано при 707, 853, 930, 993 і 1102 нм. Вставка на рис. 7.7 демонструє залежність PSB від періоду наноструктурування зразків  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ . Очевидно, що

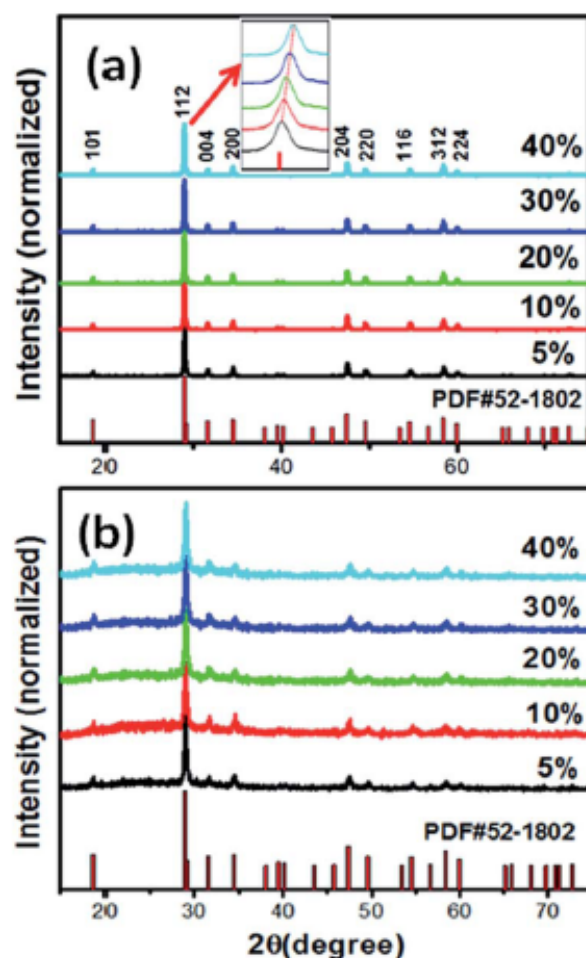


Рис. 7.6. Рентгенограми порошку матриці  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  із заміщенням  $x\text{Yb}^{3+}$ ,  $2\%\text{Er}^{3+}$  ( $x = 5, 10, 20, 30, 40\%$ ) для (а) REF та (b) ІОРС зразків.

розташування PSB лінійно залежить від періоду структурування з лінійним нахилом 1,72.

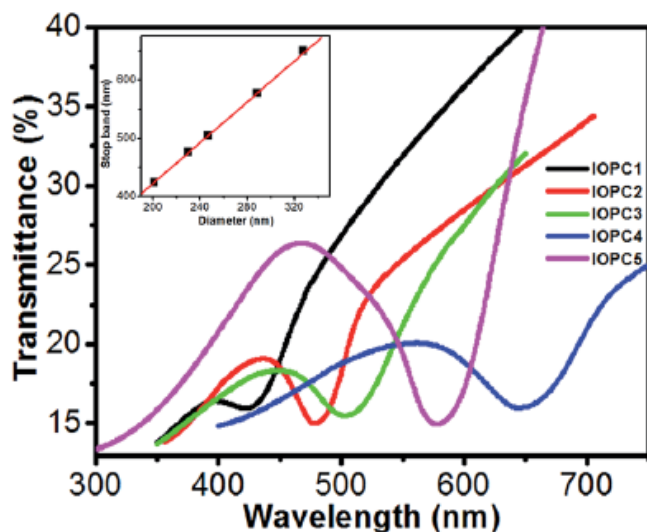


Рис. 7.7. Спектри пропускання  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$  ІОПС при вертикальному падінні світла ( $\theta = 0$ ). Вставка: залежність PSB від періоду наноструктури (відстань від центру до центру гексагональних порожнин).

емісії при 660 нм відповідає переходу  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

Як видно з рис. 7.8, перерозподіл інтенсивності для смуг від переходу  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  до  $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  залежить від кількості  $\text{Er}^{3+}$  і  $\text{Yb}^{3+}$  в зразку. Якщо концентрація йонів  $\text{Yb}^{3+}$  фіксована на рівні 20%мол., а концентрація  $\text{Er}^{3+}$  збільшується від 0,5 до 4%моль, то співвідношення смуг емісії від переходу  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  до смуг від  $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  поступово збільшується. Це явище може бути пов'язане з поліпшенням для  $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{F}_{9/2}$  крос-релаксаційних процесів між найближчими іонами  $\text{Er}^{3+}$ . З рис. 7.8с,d видно, що на інтенсивність перетворення світла можна впливати шляхом зміни концентрації  $\text{Yb}^{3+}$ .

Зі зростанням кількості  $\text{Yb}^{3+}$  у  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  від 5 до 40 % UCL швидко змінюється за рахунок ефективного переносу енергії від  $\text{Yb}^{3+}$  до  $\text{Er}^{3+}$  та зміни у інтенсивності емісійних ліній від переходів  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  і  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Якщо концентрація  $\text{Er}^{3+}$  на рівні 2%, а вміст  $\text{Yb}^{3+}$  змінюється від 5% до 40%, то співвідношення інтенсивності смуг емісії від  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  і  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  поступово

Перетворення світла (надалі UCL) у нанокристалах сильно залежить від концентрацій легуючих іонів-активаторів та сенсibilізаторів. На рис. 7.8 представлені експериментальні результати вимірювання емісійних спектрів для матриці  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , яку леговано різною кількістю йонів  $\text{Er}^{3+}$  і  $\text{Yb}^{3+}$ . Усі спектри містять низку еквівалентних смуг. . Присутність двох домінуючих емісійних смуг на 533 і 558 нм зумовлено наявністю електронних переходів  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  і  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , відповідно. Інша смуга

зростає. Така залежність обумовлена локальним тепловим ефектом (у відповідності до термальних рівняння активації:  $R_{HS} = R_{HS}(0)\exp^{-\Delta E/kT}$ ), так як зі збільшенням вмісту  $Yb^{3+}$  його вклад у загальну емісію зростає. Однак, поліпшення теплової дифузії в зразках типу ІОРС (рис. 7.8b,c) дуже суттєво зменшує цей ефект. У випадку легування  $NaY(MoO_4)_2$  йонами  $Yb^{3+}$  та  $Er^{3+}$  максимальна інтегральна інтенсивність люмінесценції спостерігається при вмісті відповідних елементів близько 20 та 2% моль, а ефект наноструктурування проявляється у зменшенні концентраційного гасіння випромінювання при зазначених концентраціях.

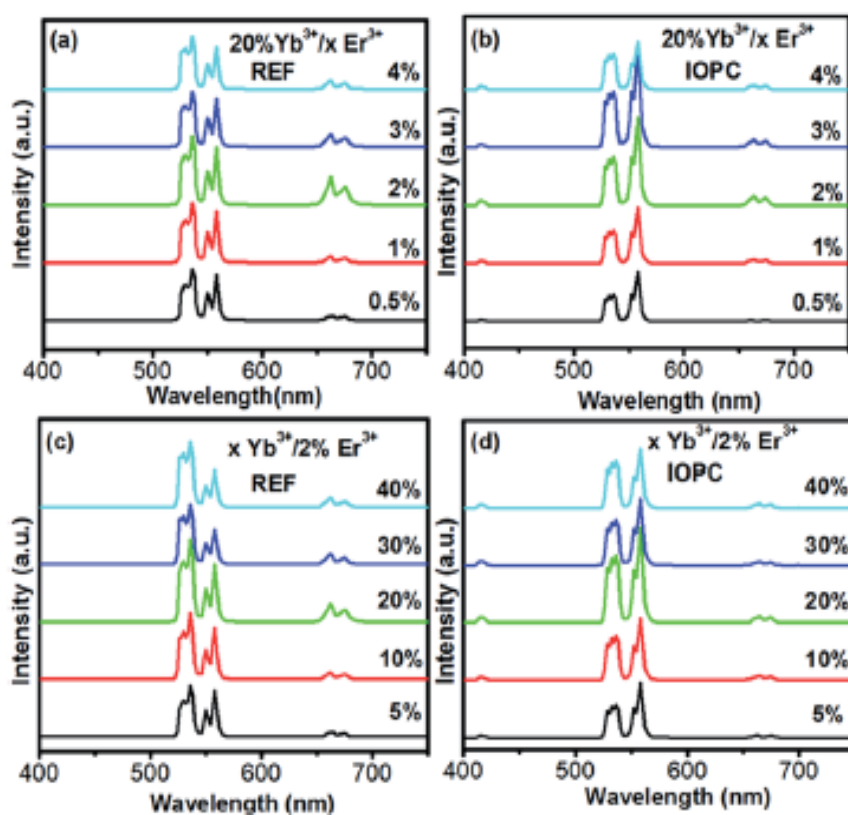


Рис. 7.8. Спектри емісії зразків  $NaY(MoO_4)_2:Yb^{3+},Er^{3+}$  при збудженні частотою 980 нм однакової потужності: (a,b) відповідні REF і ІОРС зразки, що леговані  $Er^{3+}$  в межах 0,5-4% мол. при вмісті  $Yb^{3+}$  40% мол.; (c,d) зразки REF і ІОРС відповідно, що леговані  $Yb^{3+}$  в межах 5-40% мол. при вмісті  $Er^{3+}$  2% мол.

У всіх випадках для відповідних ІОРС і REF зразків інтенсивність UCL для будь-якого переходу в значній мірі змінюється, як це показано для нормалізованих спектрів на рис. 7.9. Слід відмітити, що для ІОРС співвідношення інтенсивності емісійних смуг від  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  і  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  помітно знижується в порівнянні з REF зразками. Тобто, наноструктуризація ІОРС зменшує локальний термічний



вплив завдяки приналежності до порожнинного типу структури. Більш того, лише у спектрах ІОРС спостерігається додаткова смуга при 415 нм від переходу  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (трифотонне походження). Це вказує, що наноструктуризація ІОРС може бути використана для отримання люмінесценції у високочастотній ділянці спектру.

На рис. 7.10 зображено діаграму енергетичних рівнів та можливих електронних переходів при подвійному легуванні  $Yb^{3+} + Er^{3+}$  кристалів і збудженні випромінюванням 980 нм. При сумісному легуванні  $Yb^{3+}$  функціонує як первинний поглинач світла з довжиною хвилі 980 нм та послідовно передає енергію іонів  $Er^{3+}$ . Сумісне легування цими йонами надає додаткову можливість для отримання емісійного випромінювання за рахунок перерозподілу енергії зі збудженого стану  $^2F_{5/2}$  ітербію на енергетичні рівні ербію, як це відображає діаграма (рис. 7.10).

Процеси електронних переходів можуть бути додатково виявлені по люмінесцентній динаміці збуджених станів, що для одержаних зразків детально описано у роботі [473]. Для виявлення особливостей температурного гасіння були також проведені дослідження випромінювання UCL іонів  $Er^{3+}$  в залежності від температури (рис. 7.11). З представлених даних видно, що вище температури 50 К відбувається швидке зниження інтенсивності UCL в зразках REF, тоді як для ІОРС зразків UCL змінюється повільно.

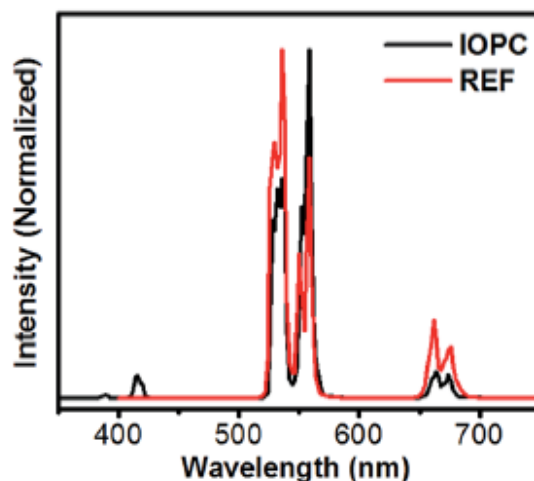


Рис. 7.9. Типовий UCL для ІОРС і REF зразків (представлено зразок з концентраціями 20%  $Yb^{3+}$  + 2%  $Er^{3+}$ ).

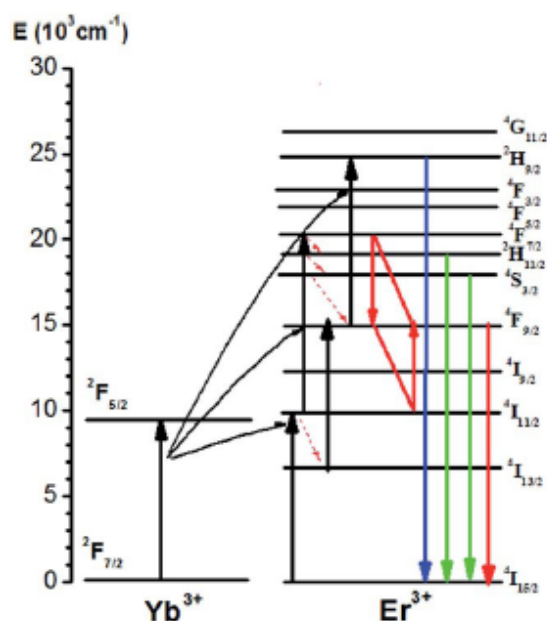


Рис. 7.10. Діаграма енергетичних рівнів та можливих електронних переходів при со-легуванні  $Yb^{3+} + Er^{3+}$  кристалів для збудження випромінюванням 980 нм.



Передбачається, що в традиційних люмінофорах гасіння UCL відбувається за рахунок перенесення енергії (ЕТ) з люмінесцентних центрів в дефектні стани, які хаотично розподіляється в решітках люмінофорів. Цей процес сильно залежить від температури. Для ІОРС зразків значне ЕТ повинно мати меншу величину завдяки тонкій товщині кожного  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  шару і їх додаткового розділення повітрям. У цьому випадку ЕТ між  $\text{Er}^{3+}$  і дефектними станами може виникати тільки в межах одного шару  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ . Відповідно,

фотони розсіюються в повітряні порожнини і лише не в значній мірі захоплюються дефектами кристалічної ґратки. Динаміка UCL для переходу  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  зразків ІОРС та REF в залежності від температури показана на вставці рис. 7.11. Згідно з теорією мультифононної релаксації загальна швидкість спонтанного затухання (SDR) для  ${}^2\text{H}_{11/2}$  ( $W_{\text{Total}}$ ) може бути записана наступним чином:

$$W_{\text{Total}} = W_{\text{R}} + W_{\text{ET}} + W_{\text{NR}}(0)(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{-\Delta E/\hbar\omega} \quad (7.2),$$

де  $W_{\text{R}}$  – швидкість випромінювання, зумовлена переходом  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ;  $W_{\text{ET}}$  – швидкість перенесення енергії, у тому числі крос-релаксації від  ${}^2\text{H}_{11/2}$   $\text{Er}^{3+}$  та перенесення енергії з рівня  ${}^2\text{H}_{11/2}$   $\text{Er}^{3+}$  до йонів  $\text{Yb}^{3+}$ ;  $W_{\text{NR}}(0)$  – релаксація енергетичного рівня  ${}^2\text{H}_{11/2}$  при 0 К, що не супроводжується випромінюванням. Шляхом підгонки ми з'ясували, що для ІОРС  $W_{\text{R}} + W_{\text{ET}} = 7,08 \text{ мс}^{-1}$ ,  $W_{\text{NR}}(0) = 0,27 \text{ мс}^{-1}$ , тоді як у випадку зразків REF  $W_{\text{R}} + W_{\text{ET}} = 8,34 \text{ мс}^{-1}$ ,  $W_{\text{NR}}(0) = 1,01 \text{ мс}^{-1}$ . Відповідно, для наноструктур ІОРС значення значно  $W_{\text{NR}}(0)$  інгібується на відміну від REF зразків.

Таким чином, отримані залежності інтенсивності емісійного випромінювання для  $\text{Er}^{3+}$  в температурному інтервалі 50-300 К підтвердили суттєвий вплив

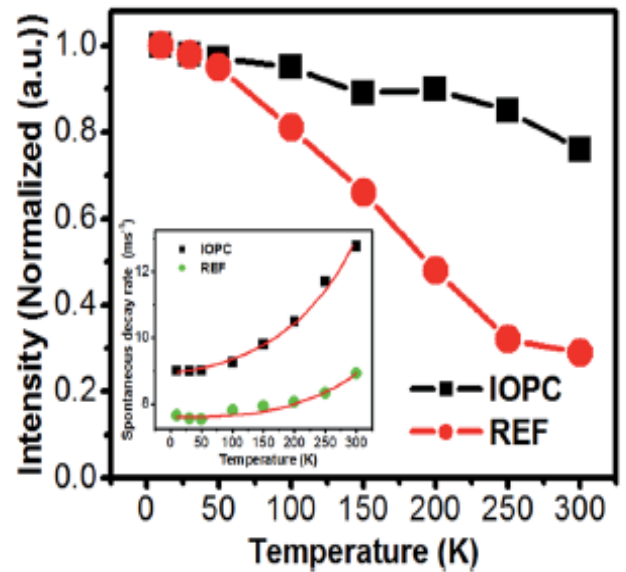


Рис. 7.11. Залежність інтенсивності емісійного випромінювання йонів  $\text{Er}^{3+}$  від температури для ІОРС та REF зразків; вставка: швидкості спонтанного розпаду йонів  $\text{Er}^{3+}$  від температури (точки) і апроксимація функцій (лінія).

наноструктурування на інтенсивність люмінесценції. Отже, для зразків типу ІОРС ефективність люмінесценції від йонів  $\text{Er}^{3+}$  поліпшується завдяки створенню періодичної макропористої наноструктури, а одержані результати можуть бути використані у розробці нових пристроїв перетворення світла, зокрема при створенні дисплеїв наступних поколінь.

## 7.2. Залежність енергії основного стану екситонів від розмірності сферичних наночастинок $\text{Y}_2\text{O}_3$

Оксиди рідкісноземельних металів ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) є однією з найбільш розповсюджених матриць, що використовується в основі для сучасних люмінофорів і оптоелектронних пристроїв. У цих системах для нанокристалів  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$ ) спостерігається безперервний зсув краю поглинання до більш високих енергій. Наприклад, у спектрах фотолюмінесценції нанодротів  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (діаметром від сотень до десятків нанометрів) виявлено великий синій зсув смуги збудження екситонів [264], а для нанокристалів  $\text{Y}_2\text{O}_3$  блакитний зсув і розширення краю поглинання залежить від розміру частинок і температури [265]. Висловлено припущення, що синій зсув енергії екситонів обумовлено збільшенням енергії релаксації решітки  $S\hbar\omega_v$  збудженого стану при зменшенні розміру частинок. Однак, залежність цього ефекту від розмірів наночастинок проаналізовано лише епізодично, а теоретичної інтерпретації або чисельних розрахунків проведено не було. Відповідно, важливим є створення модифікованої фізичної моделі з її чисельним розв'язанням, що й розглянуто у цьому підрозділі, а також у нашій роботі [474], на прикладі матриці фосфору  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Ми розглядали екситон, що є ідеально замкненим в одній сферичній наночастиці радіусом  $R_1$  з високим (низьким) діелектричним коефіцієнтом  $\epsilon_\infty$  ( $\epsilon_0$ ). Для урахуванні ефекту оболонки, припустимо, що сфера оточена статично орієнтованими молекулами води, що зазвичай реалізується при одержанні  $\text{Y}_2\text{O}_3$  методами мокрої хімії. Радіус цієї сфери позначимо як  $R_1$ , а діелектричний коефіцієнт як  $\epsilon_d$ . У наночастиці екситон взаємодіє з LO-фононами, а Гамільтоніан системи має вигляд:

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{ex+ph}} \quad (7.3),$$

де  $H_{\text{ex}}$ ,  $H_{\text{ph}}$ ,  $H_{\text{ex+ph}}$  – Гамільтоніани екситону, LO фононів та екситон-LO-фононної взаємодії, відповідно.

Екситонна частина  $H_{\text{ex}}$  з ефектами нескінченного потенційного бар'єру поляризаційний заряд на інтерфейсі виражається як:

$$H_j = \sum_{j=e,h} \left( \frac{p_j^2}{2m_j} + V_{\text{conf}}^{(j)}(r_j) \right) + V(\vec{r}_e \vec{r}_h), \quad (7.4)$$

де  $V_{\text{conf}}^{(j)}(r_j)$  потенціал виходу, записаний як

$$V_{\text{conf}}^{(j)}(r_j) = \begin{cases} 0 & r_j \leq R_1 \\ \infty & r_j > R_1 \end{cases} \quad (7.5)$$

і потенціал  $V(\vec{r}_e \vec{r}_h)$  може бути побудований з урахуванням класичної електростатики. Потенціал включатиме в себе поляризаційний заряд на поверхні кристалітів, і задається як

$$V(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_1} \frac{1}{|\vec{r}_e, \vec{r}_h|} + P(\vec{r}_e) + P(\vec{r}_h) + 2P_M(\vec{r}_e \vec{r}_h), \quad (7.6)$$

з урахуванням

$$P(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n r^{2n}, \quad (7.7)$$

отримаємо

$$P_M V(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n r_e^{2n} r_h^{2n} P_n(\cos(\theta)), \quad (7.8)$$

де  $A_n$  визначається класичною електростатикою.  $\theta$  - кут між  $\vec{r}_e$  і  $\vec{r}_h$ , а  $P_n(\cos(\theta))$  є поліномом Лежандра. Перший термін, описаний у формулі (7.4), математично представляє кулонівську енергію між електроном і діркою, визначеною в наночастинці.  $P(\mathbf{r})$  описує поляризаційні енергії, які можна розглядати як  $P(r)$ , що описує поляризаційні енергії, які можна розглядати як таке само.  $P_M V(\vec{r}_e \vec{r}_h)$  визначає взаємну поляризацію, яку можна інтерпретувати як взаємодію одного заряду з зарядом поверхні поляризації, створеним іншим зарядом.

Гамільтоніан  $H_{ph}$  LO-фонона можна записати як

$$H_{ph} = \sum_{lm} \hbar \omega_{LO} a_{lm}^{\dagger} a_{lm}, \quad (7.9)$$

де  $a_{lm}^\dagger$  та  $a_{lm}$  – оператори створення та анігіляції LO-фонона та частоти  $\omega_{LO}$ . Щільність станів LO-фонон модифікована через кінцевий розмір частинок і температуру наночастинки.

Гамільтоніан екситон-LO-фононної взаємодії  $H_{\text{ex-ph}}$  може бути виражений згідно з [481] як

$$H_{\text{ex-ph}} = \sum_{lm} \hbar \omega_{LO} V_{lm} [\{j_l(k \vec{r}_e) Y_l^m(\theta, \varphi)\} - j_l(k \vec{r}_h) Y_{lm}(\theta, \varphi)] a_{lm} + H.c.] \quad (7.10a)$$

$$V_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{R^3 k^2 j_{l-1}^2(kR)} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right)} \quad (7.10b)$$

де  $H.c.$  означає ермітовий кон'югат. Вираз (7.10b) є коефіцієнтом зв'язку між екситоном і фононом для LO-фононів. Значення  $k$  коріння сферичної функції Бесселя [264]  $j_l(kR)$  порядку  $l$ . Функції  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  відповідають сферичній гармоніці. У випадку мод LO коливань  $l = 0, 1, 2, \dots$ , у всьому випадку  $m = -l, \dots, l$ . Розглянемо край поглинання екситону, тому обмежимося вивченням енергії основного стану конфігурації екситону. Як результат, відома електронна хвильова функція основного стану задається добутком сферичної гармоніки з  $l = 0$ ,  $m = 0$  і сферичної функції Бесселя нульового порядку.

Для трактування взаємодії екситон-LO-фонон, який ми визначаємо для унітарного оператора  $U$  як для найнижчого екситонного стану, приймаємо просту функціональну форму для пробної функції:

$$\psi(r_1, r_2, r_3) = N \frac{\sin(\pi r_1/R)}{r_1} \frac{\sin(\pi r_2/R)}{r_2} \exp(-r_3/\alpha), \quad (7.11)$$

де  $\alpha$  - варіаційний параметр, що вказує на ступінь саперіальної кореляції між електроном і отвором, а  $N$  - константа нормування. Варіаційний принцип вимагає мінімізації

$$E = \langle \psi(r_1, r_2, r_3) | H | \psi(r_1, r_2, r_3) \rangle + E_{\text{ex-ph}}, \quad (7.12)$$

за умови, якщо

$$\int_0^R dr_1 \int_0^R dr_2 \int_{|r_1-r_2|}^{|r_1+r_2|} dr_3 r_1 r_2 r_3 (r_1, r_2, r_3)^2 = 1, \quad (7.13)$$

де  $E_{\text{ex-ph}}$  позначає енергію взаємодії екситон-фонон, яка залежить від величини  $\alpha$ . Походження енергії вибирають при енергії забороненої зони об'ємного кристала.

При розгляді наночастинки  $Y_2O_3$  для розрахунку енергії основного стану екситону було враховано кінетичну енергію, кулонівську енергію взаємодії електрона з діркою, енергію поляризації та енергію екситон-фононної взаємодії. Наступні фізичні параметри для  $Y_2O_3$  були прийняті:  $\epsilon_0 = 3,57$ ,  $\epsilon_\infty = 15$ ,  $m_e = 1,05 \cdot m_0$ ,  $m_h = 1,6 \cdot m_0$  ( $m_0$  – маса вільного електрона). Діелектричний коефіцієнт і товщину поверхневого шару адсорбованої води прийнято як  $\epsilon_d = 80$  і  $R_2 = 1$  нм, відповідно.

Залежність розрахованого зсуву енергії основного стану екситону від розміру частинок, експериментальні данні і передбачення зсуву енергії за традиційним квантовим ефектом [482] наведено рис. 7.12. Передбачена нашою моделлю енергія екситонів монотонно зростає зі зменшенням розміру частинок, подібно до традиційної моделі розмірного конфайнменту. Однак енергетичні діапазони для цих двох моделей суттєво різняться. У традиційній моделі енергія екситонів змінюється тільки при зменшенні розміру часток до кількох нанометрів, в той час як за нашою моделлю енергія суттєво змінюється вже при зменшенні розміру часток до декількох десятків нанометрів.

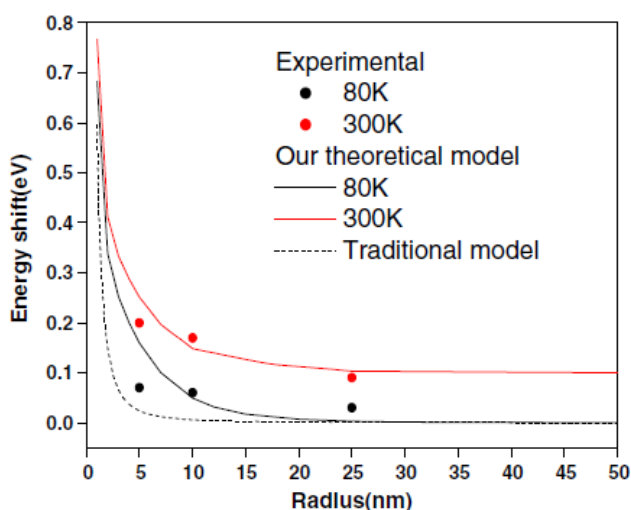


Рис. 7.12. Залежність енергії основного стану екситону  $Y_2O_3$  від радіусу частинки (суцільні лінії – теоретичний розрахунок, заснованими на запропонованій моделі, пунктирна лінія – розрахунок за традиційною моделлю квантового утримання; точки – експериментальні дані).

Як видно з рис. 7.12 наш розрахунок на багато ліпше узгоджується з експериментальними результатами і цілком пояснює температурно-залежні властивості енергії збудження. Тим не менше, між розрахунками та експериментальними результатами все ще є деякі розбіжності, які можуть бути поясненні, як недосконалістю теорії, так і похибками експериментів. З однієї сторони в запропонованій моделі не розглядалися розмірно-залежні перебудови решітки, які можуть мати місце [483]. З іншого

боку, при вимірах спектрів адсорбції збудження світла від ксенонової трубки є мало інтенсивним в діапазоні 200-240 нм, що підвищує похибки вимірювань. Крім того, наночастинки  $Y_2O_3$  не є ідеальними сферами.

Для з'ясування внеску кінетичної і кулонівської енергії в сумарний зсув енергії основного стану екситону були розраховані їх внески, а також енергетичні зрушення основного стану екситону для частинок різного розміру. Отриманий результат наведено на рис. 7.13. Математичне очікування енергії основного стану екситону наближається до значення в об'ємному при умові  $R \gg \alpha B$  ( $\alpha B$  – ефективний радіус Бора) і монотонно зростає зі зменшенням радіуса частинки. Прогнозоване значення кінетичної енергії повільно зменшується зі зменшенням радіуса частинки, а потім швидко зростає при досягненні мінімального значення  $R = 5$  нм. Значення потенційної енергії повільно збільшується, а потім зменшується для частинок радіусу менше 5 нм. Варіації кінетичної енергії і потенційної енергії екситону  $Y_2O_3$  відрізняються від традиційних напівпровідникових матеріалів (для напівпровідника зазвичай математичне очікування кінетичної чи потенційної енергії зростає або зменшується виключно зі зменшенням радіуса частинки). Отже, різниця між наночастинками  $Y_2O_3$  та іншими напівпровідниковими матеріалами знаходиться в області  $R > 5$  нм.

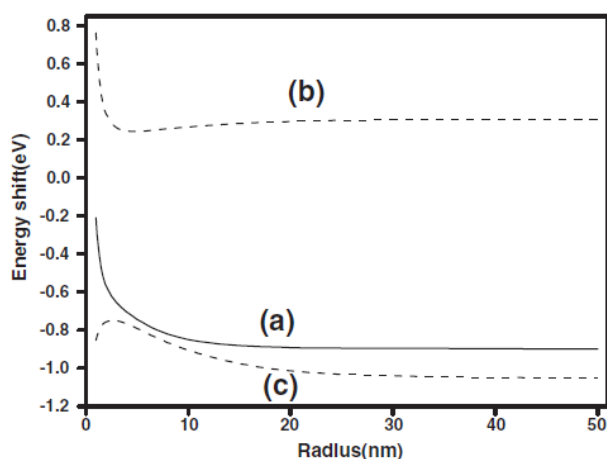


Рис. 7.13. Енергія основного стану електронно-діркової системи (а), математичні очікування для кінетичної (b) і потенційної (c) енергії в залежності від радіусу наночастинок  $Y_2O_3$ .

Для з'ясування причини розходжень між наночастинками  $Y_2O_3$  і традиційними напівпровідниками було розраховано поступальну кінетичну енергію екситону і кінетична енергія відносного руху між електроном і діркою. Цей результат наведено на рис. 7.14. Кінетична енергія відносного руху зменшується із збільшенням радіусу частинки, а потім повільно

збільшується (після прийняття мінімального значення) і в підсумку наближається до постійної. З цього слідує, що розходження виникають за рахунок відносного руху між електроном і діркою.

Розрахунки кулонівської енергії та енергії поляризації (рис. 7.15) показують, що енергія поляризації монотонно зростає зі збільшенням радіуса частинки, а кулонівська енергія (як і сумарний потенціал) теж змінюється ( $R = 5$  нм для кінетичної енергії і  $R=3$  нм для потенційної енергії) подібно кінетичній. У порівнянні з напівпровідниками,  $Y_2O_3$  має більшу ефективну масу і нижчий діелектричний коефіцієнт. Тому кінетична енергія для  $Y_2O_3$  буде меншою, і потенційна енергія буде більшою. Наприклад, ефективна маса  $Y_2O_3$  складає  $0,634m_0$  (діелектричний коефіцієнт 3,57), тоді як для CdSe маємо значення  $0,08m_0$  (діелектричний коефіцієнт 6,1). Для частинок  $Y_2O_3$  з  $R < 5$  нм середня відстань між електроном і діркою зменшується і кінетична енергія має домінуючий внесок. Більш детально отримані залежності пояснюються у роботі [474].

Енергія поляризації екситону залежить від радіусу наночастинок і товщини оболонки. Рис. 7.16 ілюструє енергію поляризації в залежності від радіусу частинки. Зроблені розрахунки для різної

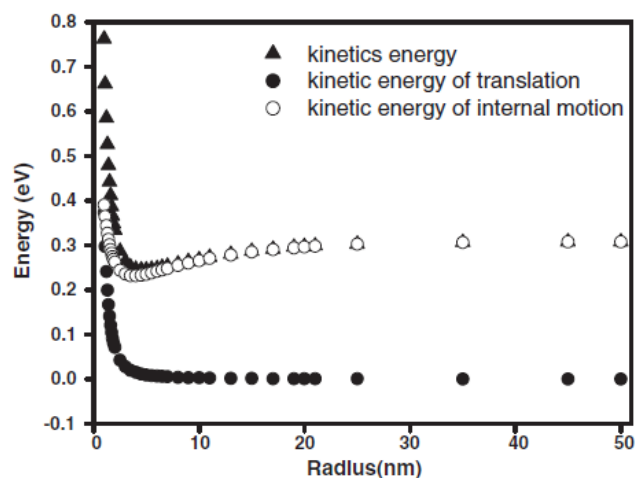


Рис. 7.14. Поступальна кінетична енергія електронів і дірок, кінетична енергія відносного руху між електроном і діркою, а також кінетична енергія в залежності від радіуса частинок.

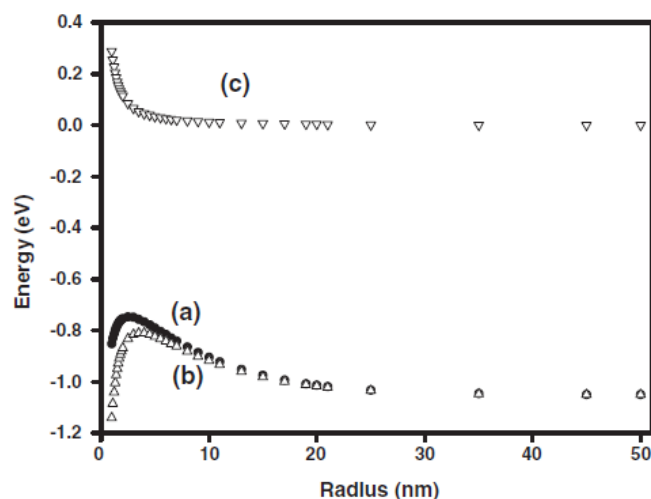


Рис. 7.15. Потенційна енергія як функція радіусу частинки: крива (а) для загальної потенційної енергії, (б) для енергії кулонівської взаємодії, (с) для поляризації енергії.



товщини ( $L = 1, 2, 5$  і  $50$  нм, рис. 7.16) показали, що енергія поляризації швидко зменшується зі збільшенням радіусу частинок в діапазоні  $R < 10$  нм. Енергія поляризації наближається до нуля в міру того, як радіус наночастинки поступово збільшується до об'ємного значення. Зі вставки на рис. 7.16 видно, що енергія поляризації поступово збільшується зі збільшенням товщини оболонки.

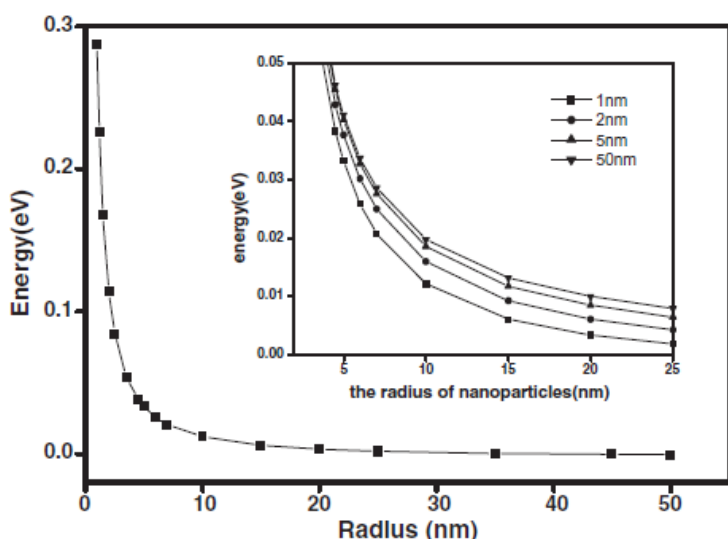


Рис. 7.16. Поляризація енергії як функції радіуса частинок  $R$  з товщиною оболонки  $1$  мкм (вставка: енергія поляризації як функції радіуса частинок  $R$  з різною товщиною оболонки).

Розроблена модель також може бути використана для розрахунку енергії екситонів в структурах ядро-оболонка для інших систем, що розглянуто у [474].

Температурна залежність енергії екситон-фононної взаємодії і ширини лінії, зумовленої екситон-фононою взаємодією наносфер  $Y_2O_3$ , представлена на рис. 7.17. Екситон-фононна взаємодія призводить до червоного зміщення енергії екситону (від'ємна величина, рис. 7.17a). З підвищенням температури та зменшенням радіусу частинки зростає величина енергії екситон-фононної взаємодії. З рис. 7.17b видно, що смуга поглинання, яка визначається екситон-фононою взаємодією, зменшується при зниженні температури. Щільність LO-фононних станів сильно залежить від температури. З підвищенням температури збільшується внесок LO-фононів з більш високою частотою, в результаті чого середня енергія і середньоквадратичне відхилення LO-фонона зростає з підвищенням температури.

Отже, розглянувши внесок різних енергетичних складових в енергію основного стану екситону для наносфер  $Y_2O_3$ , можна зробити наступні підсумки: (1) в області  $R < 5$  нм кінетична енергія екситону є домінантою синього зсуву енергії екситону, як і для традиційних квантових ефектів; (2) в області  $R > 5$  нм кінетична

енергія відносного руху і кулонівська енергія домінують в синьому зміщенні енергії екситону; (3) поляризація енергії значно сприяє синьому зсуву енергії екситону у випадку частинок менших 10 нм; (4) порядок енергетичних доданків від величини до величини є наступним: кінетична енергія + потенційна енергія > енергія поляризації > енергія екситон-фононної взаємодії; (5) енергія екситон-фононної взаємодії значно менша, ніж інші енергетичні складові.

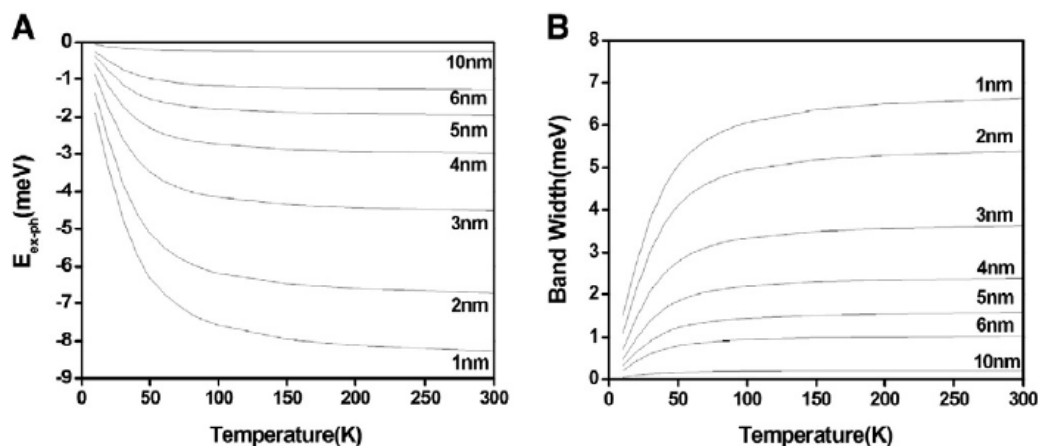


Рис. 7.17. Температурна залежність: (А) енергії екситон-фононної взаємодії для сферичних наночастинок  $Y_2O_3$ ; (В) уширення лінії, викликане екситон-фононним взаємодією для наносфер  $Y_2O_3$ .

Проведені розрахунки поглиблюють розуміння синього зсуву поглинання для наночастинок типу  $Ln_2O_3$ , а запропонована модель також може бути використана для обчислення енергії екситону для інших типів наночастинок, побудованих за принципом ядро-оболонка.

### 7.3. Гетероматеріали на основі наноструктур халькогенідів кадмію для сонячних елементів

У цьому підрозділі описано результати досліджень, що направлені на вдосконалення матеріалів для сонячної енергетики, зокрема розробку вискоєфективних гібридних сонячних елементів на основі різноманітних композицій наночастинок халькогенідів кадмію. Відомо, що напівпровідникові квантові точки (QDs) проявляють поведінку квантування внаслідок локального утримання електронів, причому формування наноструктур за принципом ядро-оболонка надає додаткові можливості у побудові зонних структур QDs [303].

Розподіл квантових рівнів енергії QDs в тому числі залежить від розміру ядра і товщини оболонки, що в окремих випадках може розширити діапазон випромінювання від видимого до ближнього інфрачервоного [309]. Зокрема перспективною у цьому відношенні є нанорозмірна гетероструктура типу CdTe/CdS [303,312,318]. Крім того, привабливою концепцією є поєднання органічних полімерів з неорганічними напівпровідниковими наноматеріалами для формування гібридних сонячних елементів з високою ефективністю перетворення енергії [319-321]. Базуючись на зазначених даних, нами було проведено низку досліджень у цьому напрямку, результати яких опубліковано у наших роботах [475,476].

Для отримання водних розчинів QDs CdTe/CdS з принципом побудови ядро-оболонка ми модифікували описаний в роботі [312] метод, щоб одержати ядро CdTe менших розмірів. Для синтезу наноточок CdTe змішували розчини, які містили 1 ммоль  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  та 1 ммоль 3-меркаптопропіонової кислоти (МПК), та корегували значення рН приблизно до 11 по крапельним додаванням 1 М розчину NaOH. До реакційної суміші в атмосфері азоту при кімнатній температурі додавали 0,2 ммоль розчину NaH<sub>2</sub>Te (співвідношення в розчині Cd:MPA:Te відповідало значенням 1:2:0,2). Розчин нагрівали до 100°C, що призводило до утворення наноточок CdTe (у спектрах поглинання з'являється пік близько 460 нм). Після охолодження розчину додавали 1 ммоль розчину тіосечовини (тіосечовина:Cd = 4:1) з метою формування оболонки CdS, яка зростає при рН близько 11. Повторно нагрівали в атмосфері азоту до 100°C та витримували певний час. Товщина оболонки CdS залежала від часу нагріву в ізотермічних умовах. Характеристики отриманих зразків наведено у таблиці 7.1.

Таблиця 7.1.

Середній розмір отриманих наночастинок CdTe/CdS (за результатами ПЕМ) та різниця у спектрах поглинання для початкового та кінцевого станів.

	Середній розмір, нм	Товщина оболонки (ML)	Стаціонарний пік CdS (нм)	Зміщений пік CdS (нм)	$\Delta E_{S-T}$ (meV)
S1	2,3	0,3	360	363	28
S2	2,5	0,6	368	388	174
S3	2,7	1,0	375	395	167
S4	3,2	1,6	390	407	133

Загальну схему фотозбудження для водних розчинів гетероматеріалу ядро-оболонка системи CdTe/CdS наведено на рис. 7.18.

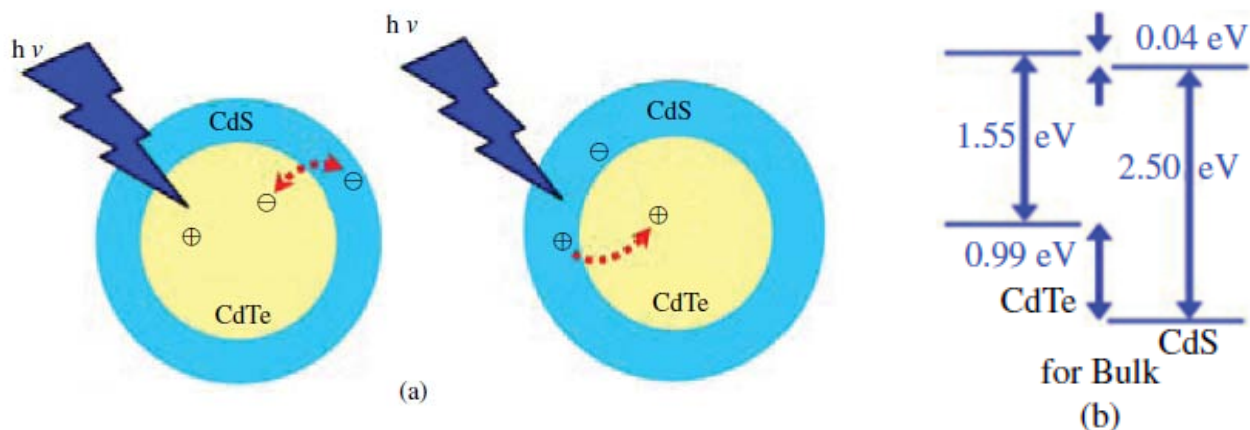


Рис. 7.18. (а) Фотозбудження для гетероматеріалу ядро-оболонка у водних розчинах системи CdTe/CdS при домінуванні ядра CdTe та при збільшенні товщини оболонки CdS, (b) електронно-діркова діаграма цих процесів.

Як і для інших подібних систем ядро-оболонка [484,485], стаціонарні спектри поглинання є суперпозицією поглинання від наноточок CdS і CdTe (рис. 7.19). Всі зразки мають дві смуги поглинання (А і В), які зумовлені переходам у CdS і CdTe, відповідно. По мірі зростання товщини оболонки смуга А стає більш вираженою і показує червоний зсув (від  $\sim 360$  нм до  $\sim 390$  нм), а край поглинання смуги В розширюється і також має червоний зсув (від  $\sim 530$  нм до  $\sim 550$  нм), рис. 7.19.

На рис. 7.20 показано зображення ПЕМ високої роздільної здатності для всіх отриманих зразків. Середній розмір складає 2,3 нм, 2,5 нм, 2,8 нм і 3,2 нм для зразків від S1 до S4, відповідно. При цьому середній діаметр ядра CdTe становить 2,1 нм, а оболонка у межах 0,1-0,55 нм і зростає у рамках від 0,3 до 1,6 ML (моно шарів), що детальніше представлено у таблиці 7.1. Слід відмітити, що покриття оболонкового шару є недосконалим для зразків із середньою товщиною оболонки менше 1 ML.

Результати вимірювання згасання флуоресценції для двох зразків квантових точок CdTe без оболонки і зразків S1 і S3 наведено на рис. 7.21. У всіх випадках згасання флуоресценції добре описується експоненціальними функціями з параметрами, які наведено у табл. 7.2. Хоча походження кожного компонента важко інтерпретувати, однак, очевидним фактом є те, що середній час життя флуоресценції

для зразків ядро/оболонка є більшим, ніж для простих CdTe QDs. Це зазвичай є наслідком делокалізації електрона на оболонці і поверхні пастки. У будь-якому випадку, отриманий результат показує, що електрон має велику ймовірність локалізації в оболонці. Час життя флуоресценції незначно зростає зі збільшенням товщини оболонки (в межах від 0,1 до 1,0 ML). Це може вказувати на те, що розподіл заряду збільшується зі зростанням товщини оболонки, якщо воно є результатом формування структури типу II.

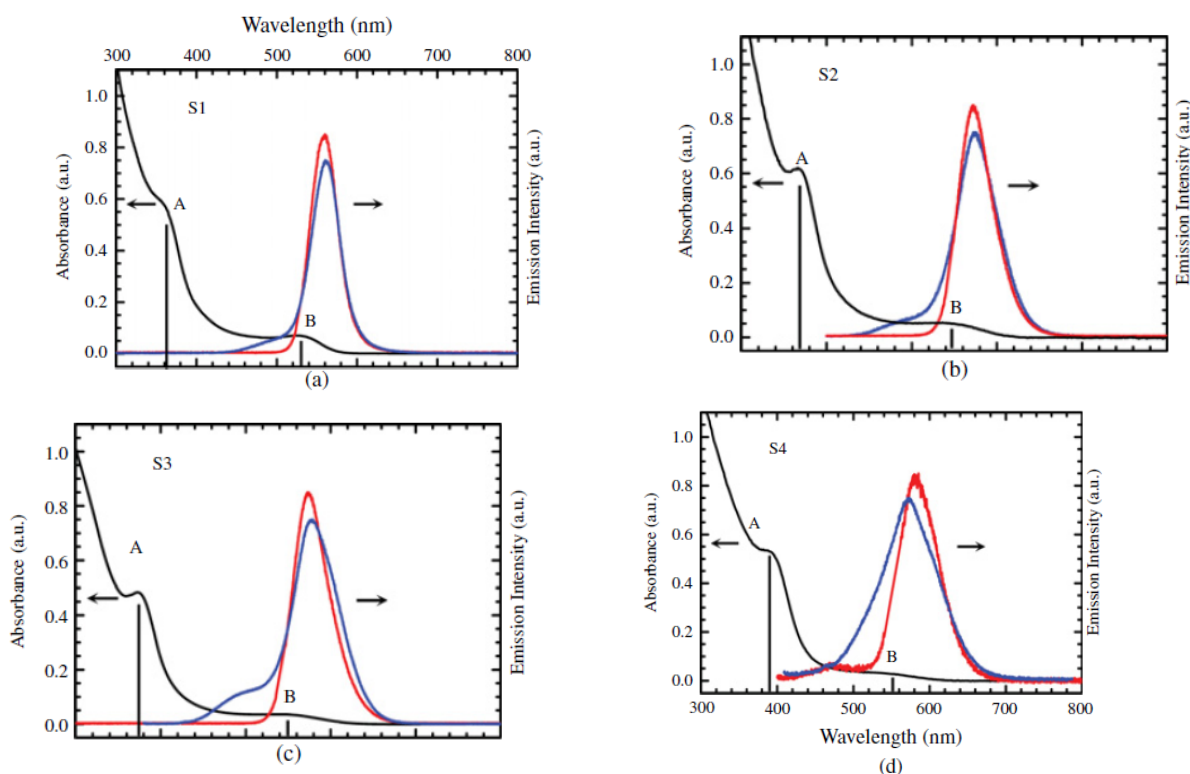


Рис. 7.19. Спектри поглинання (чорна лінія) і випромінювання для зразків ядро-оболонка CdTe/CdS (червона лінія відповідає збудженню на частоті краю поглинання B-band, синя лінія – збудження на частоті поглинання A).

Таблиця 7.2.

Час життя флюоресценції для квантових точок CdTe і зразків ядро/оболонка.

Зразок	$\tau_1$ (нс)	$\tau_1$ (нс)	$\tau_1$ (нс)	$\tau_{av}$ (нс)
QD CdTe (без оболонки)	1,3 (70,7%)	7,2 (26,6%)	27,3 (2,7%)	3,6
QD CdTe (контрольний зразок)	3,2 (38,2%)	19,2 (52,2%)	56,1 (9,6%)	16,6
S1	7,1 (19,3%)	34,6 (69,4%)	88,3 (11,3%)	35,4
S3	6,9 (18,0%)	35,9 (68,1%)	77,8 (13,9%)	36,5

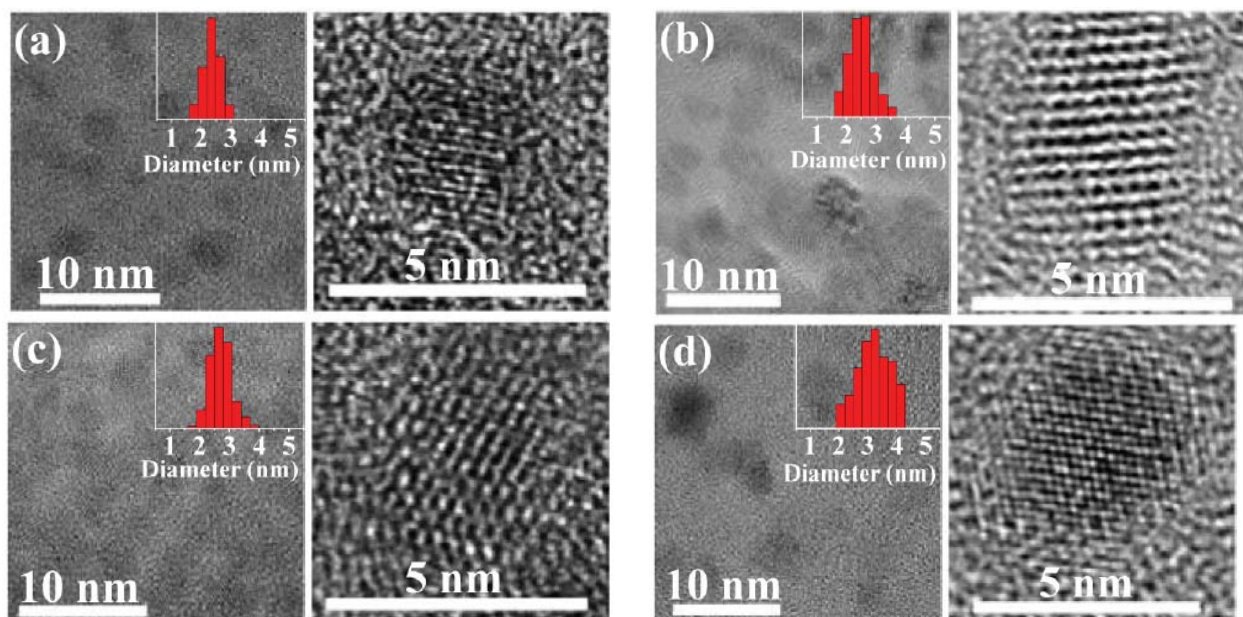


Рис. 7.20. Мікрофотографії ПЕМ високої роздільної здатності для зразків ядро-оболонка CdTe/CdS (вставки: розподіл частинок за розміром).

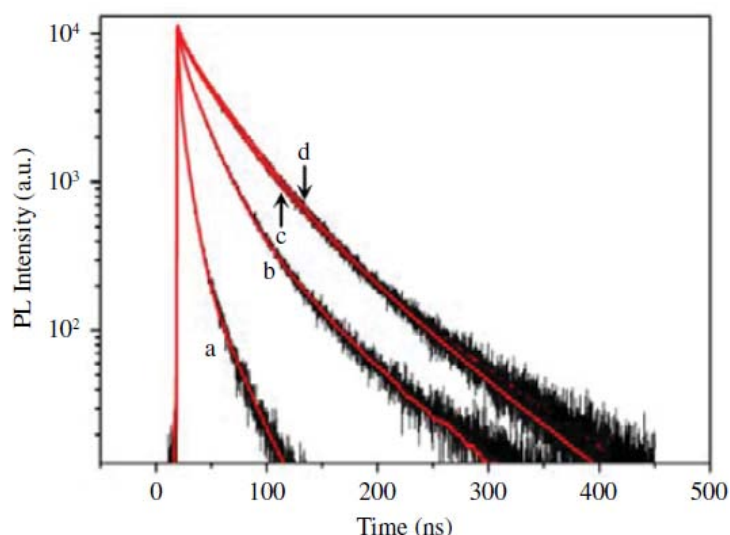


Рис. 7.21. Результати вимірювання затухання флуоресценції для: (a) квантових точок CdTe (без оболонки), (b) еталонного зразку CdTe, (c) зразку S1, (d) зразку S3.

Одним з методів ефективного дослідження гетероструктурних нанокристалів є техніка надшвидкої спектроскопії (надалі ТА). Для системи CdTe/CdS складно інтерпретувати походження фотолюмінісцентного випромінювання з причин малого зміщення смуги емісії. Однак, це можливо в експериментах ТА. Згідно з номінальною абсорбцією для зразків S1 і S2, накачка енергії відбувається лише для ядра CdTe

нижче ширини забороненої зони CdS шару. По мірі того, як енергетичний проміжок у CdS буде змінюватися, оболонка також буде збуджуватися (зразки S3 і S4). Це призводить до різних шляхів релаксації носіїв заряду в двох різних типах зразків. На рис. 7.22 показано часову еволюцію спектрів ТА отриманих QDs, з якої більш чітко можна виявити різницю між чотирма зразками.



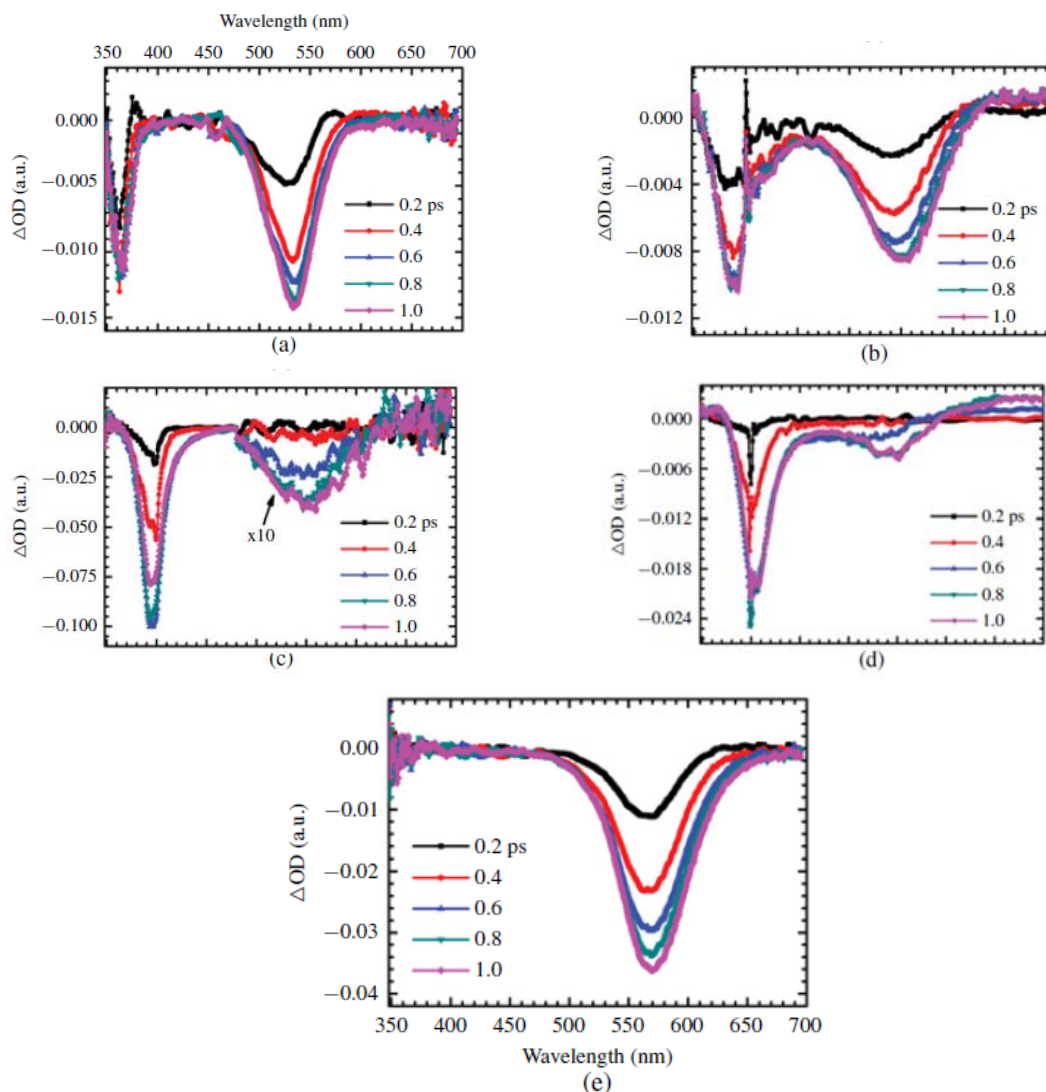


Рис. 7.22. ТА спектри для зразків ядро/оболонка системи CdTe/CdS: (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4; (e) лише CdTe ядро.

Для зразку S1 два піки з максимумами 363 і 533 нм узгоджуються зі спектрами стаціонарного поглинання (рис. 7.22a). Ці сигнали можуть відповідати енергетичним станам у  $\text{CdS}^-$  і  $\text{CdTe}_{1S}$ . Оскільки енергетична оболонка для CdS у S1 не може бути безпосередньо збуджена, наявність  $\text{CdS}^-$  стану слід пов'язувати з переходом електронів від CdTe. Подібна ситуація також спостерігається для зразку S2 (рис. 7.22b). Однак, у цьому випадку сигнал від  $\text{CdS}^-$  суттєво зміщений у червоний бік спектру більш ніж на 100 меВ (табл. 7.1). Для S3 і S4 обидва спектру ТА (рис. 7.22c,d) показують домінуючий сигнал заповнення станів  $\text{CdS}_{1S}$  (зміщений червоним бік у порівнянні з розташуванням стаціонарного піку) та слабкий сигнал від  $\text{CdTe}^+$ , що виникає у наслідок дірок з CdS оболонки. В експериментах ТА для QDs червоний зсув зазвичай спостерігається як результат суперпозиції від стимульованої



емісії. Однак, як показано в стаціонарних спектрах, випромінювання знаходиться далеко від сигналу CdS, тому ми виключили такий випадок. Інший значний вплив може вносити міжфазна деформація. Шар оболонки CdS збільшує зазор смуги ядра CdTe, в той час як зазор смуги матеріалу оболонки зменшується. При цьому квантовий ефект конфайнмента буде зменшуватися по мірі збільшення розміру, що призведе до зменшення забороненої зони матеріалів. Це означає, що в нанокристалах CdTe/CdS ядро-оболонка існує конкуренція між квантовим утриманням і деформацією для ядра, а також додатковий ефект для зменшення забороненої зони з причин деформації оболонки. Таким чином результуючі ТА спектри є наслідком зазначеного. Тобто, ми припускаємо, що міжфазна деформація вже існує навіть в оболонці завтовшки менше 1 ML, а червоний зсув сигналу CdS є результатом міжфазної деформації. Для порівняння були розглянуті чисті квантові точки CdTe з аналогічним піком краю смуги поглинання для S3, де спостерігалися лише переходи CdTe<sub>1S</sub> (рис. 7.22e).

Виходячи на співвідношенні амплітуд сигналів CdS і CdTe діапазону, можна оцінити величини зміщення смуги. Для зразків S1 і S2 (тонка оболонка менше одного моношару) співвідношення смуг CdS і CdTe становить близько 5, згідно до спектрів поглинання (для краю поглинання смуги CdS віднімається внесок від CdTe). Таким чином, коли стани CdS і CdTe будуть однаково заповнені, сигнал від CdS приблизно в п'ять разів більше, ніж від CdTe. Експериментальний результат показав, що співвідношення близьке до 0,8 (рис. 7.22a). Враховуючи, що сигнал є сумою вкладів електронів і дірок, можна отримати наступні рівняння:

$$\frac{5 \times N_e^{CdS}}{N_e^{CdTe}} = 0.8, \quad N_e^{CdS} + N_e^{CdTe} = N_h^{CdTe}, \quad (7.14)$$

$$\frac{N_e^{CdS}}{N_e^{CdTe}} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right), \quad (7.15)$$

де  $N_e$  і  $N_h$  – заселеність електронів і дірок, відповідно;  $\Delta E$  – зміщення смуг між CdS і CdTe;  $k_B$  – стала Больцмана;  $T$  – температура. При кімнатній температурі значення  $k_B T$  складає 25 меВ, що відповідає зміщенню смуги близько 21 меВ. Таке невелике зміщення вказує на делокалізацію електрона, тому зразки S1 і S2 мають структуру квазі-типу I. В іншому випадку, для зразків S3 і S4 співвідношення сигналів

становить близько 20, це означає, що збудження електронів майже повністю відбувається в оболонці і лише незначну частку у випромінювання вносять дірки CdTe. Це типова поведінка структури типу II. Описані оптичні переходи і можливі стани схематично зображено на рис. 7.23.

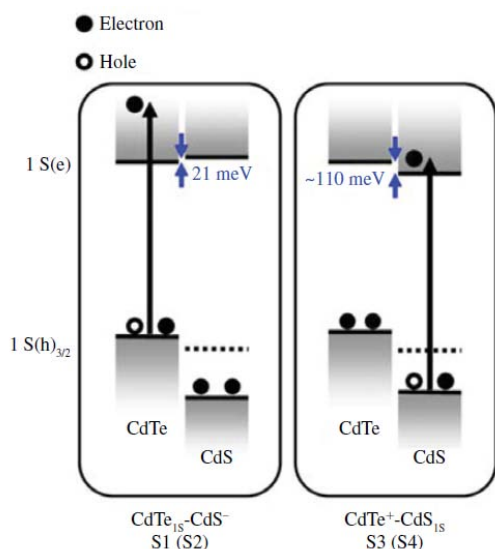


Рис. 7.23. Оптичні переходи і можливі стани для зразків ядро/оболонка системи CdTe/CdS (стрілки вказують збудження, точкові лінії представляють рівень пастки для цих систем).

Для отриманих зразків також було розглянуто кінетику переходів CdTe<sub>1S</sub>-CdS<sup>-</sup> та CdTe<sup>+</sup>-CdS<sub>1S</sub>, що описано у нашій роботі [475].

На наступному етапі дослідження для більш глибокого розуміння фундаментальної фотофізики у водних гібридних системах вивчалася динаміка надшвидких носіїв заряду в гібридних сонячних елементах на основі нанокристалічного ядра CdTe та органічних полімерів. В якості полімерів використано полі (*p*-феніленвінеліну) (надалі PPV) чи його сополімер – полі[3,4-дібromo-2,5-тініленвінілен]-*co*-(*p*-феніленвінеліну)] (надалі PBTPV). Структуру полімерів, а також розташування їх енергетичних рівнів (II тип) і рівнів CdTe схематично показано на рис. 7.24.

Водорозчинні полімери, PPV та PBTPV, було одержано за методиками описаними у роботах [345,486]. Фотоактивний шар наносили на скло покриті ІТО методом центрифугування з водних розчинів, які містили: PPV або PBTPV та наночастинки CdTe, що стабілізовані 2-меркаптоетиленамін (МА-стабілізатор, вагове співвідношення МА:CdTe = 1:28). Після нанесення покриття піддавали термообробці у інертній атмосфері при 250°C протягом 60 хв. Як правило, товщина чистого полімерного шару складала близько 60 нм, а змішаних шарів – 80 нм. Усі отримані зразки зберігали в інертній сухій атмосфері.

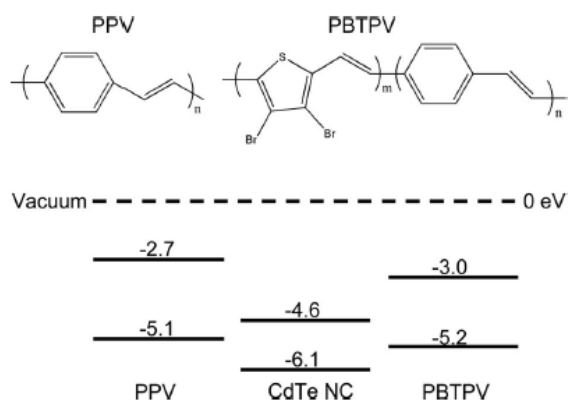


Рис. 7.24. Фрагменти молекулярних структур полімерів та тип II розташування енергетичних рівнів для полімерів і нанокристалів CdTe.

Спектри поглинання для відпалених полімерів, плівок наночастинок CdTe та гібридних плівок наведено на рис. 7.25а. Для плівок органічних полімерів, що виступають у ролі донорів електронів, спектри поглинання (як PPV, так і PBTPV,) є практично антологічними при довжині хвилі вище 400 нм: пік поглинання знаходиться приблизно при 430 нм з плечем при 490 нм. Плівки PBTPV має

розширену ділянку поглинання в діапазоні 500-600 нм, що пов'язано з наявністю більшої кількості феніленових зв'язків. Це призводить до незначного червоного зсуву у спектрах фотолюмінесценції (590 нм) для PBTPV у порівнянні з фотолюмінесценцією PPV (550 нм), рис. 7.25b. У спектрі нанокристалів CdTe (акцептор) після відпалу (розмір частинок близько 20 нм) спостерігається широка смуга близько 1,5 eV (820 нм). Для композитних плівок емісія від полімерів поступово гаситься за рахунок збільшення вагової частки CdTe. У таких плівках фотолюмінесценція практично повністю зникає при наявності нанокристалічної фракції CdTe на рівні 97 % мас. (рис. 7.25b). Слід також зазначити, що люмінесценція від CdTe наночастинок за таких співвідношень також не спостерігається (рис. 7.25b).

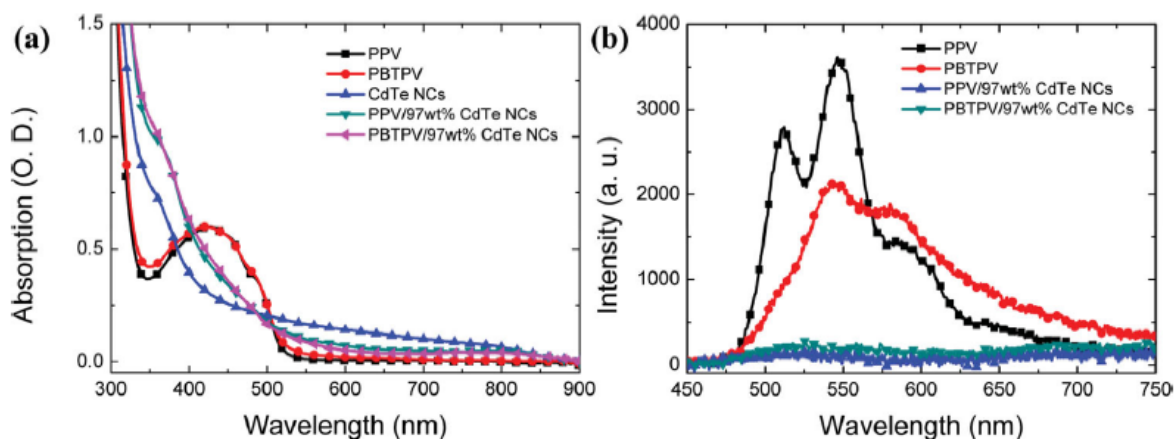


Рис. 7.25. Спектри поглинання (а) та фотолюмінесценції (b) для PPV, PBTPV, наночастинок CdTe та гібридних плівок.

В подальшому проведено оцінку транспорту екситонів для плівок. Для PPV плівок, одержаних з водних розчинів (на відміну від плівок, які одержують з олієрозчинних плівок, наприклад, таких як полі(3-гексилтеофен)), експоненти затухання дуже слабо залежать від інтенсивності збудження випромінюванням 400 нм. Це засвідчує дуже швидкий процес екситон-екситонної анігіляції (фотогенеровані екситони анігілюються продовж 100 пс). Така поведінка не може бути пояснено з точки зору 3D моделі дифузії екситонів, що описана раніше [487]. Відповідно, це передбачає обмеження довжини дифузії екситонів для водних PPV плівок, що є негативним фактором перенесення заряду в гібридних плівках. Для PBTPV плівок динаміка переносу залежить від інтенсивності накачування випромінювання. За результатами мультіекспонентного аналізу для найменшої щільності збудження (табл. 7.3), середня тривалість життя фотолюмінесценції для плівки PBTPV становить 29 пс, що майже в три рази більше у порівнянні з плівкою PPV (11 пс). 3D модель дифузії вже може успішно відповідати такому результату. Враховуючи щільність екситонів, загальна апроксимація кінетичних кривих вказує на задовільний результат: радіус екситон-екситонної анігіляції  $R_a = 2,2 \pm 0,1$  нм; константа ізотропної дифузії  $D = (8,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . За найбільшого часу життя екситонів 54 пс ( $\tau_3$  для PBTPV, табл. 7.3) дифузія і константа швидкості анігіляції складають  $6,6 \pm 0,3$  нм і  $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , відповідно. Константа ізотропної дифузії на один порядок більше, ніж у нафтоподібних полімерів (таких як РЗНТ [487]), однак це також призводить до великої швидкості анігіляції екситонів, що скорочує їх час життя. В результаті дифузія екситонів залишається обмеженою.

Таблиця 7.3.

Динаміка мультіекспоненціальної залежності фотолюмінесценції при збудженні фемтосекундним імпульсним випромінюванням.

Матеріал	$\tau_1$ (пс)	$\tau_2$ (пс)	$\tau_3$ (пс)	$\tau_{\text{ave}}$ (пс)	$\eta_{\text{PL}}$ КВАНТИ
PPV	0,6 (0,4)	4,4 (0,37)	40 (0,23)	11	
PPV/30 %мас. CdTe	0,2 (0,58)	3,2 (0,29)	23 (0,13)	4,0	0,64
PPV/60 %мас. CdTe	0,8 (0,65)	7,0 (0,35)		3,0	0,73
PPV/97 %мас. CdTe	0,7 (0,66)	3,6 (0,34)		1,7	0,84
PBTPV		3,7 (0,50)	54 (0,50)	29	
PBTPV/97 %мас. CdTe		2,9 (0,81)	39 (0,19)	9,8	0,66

Для дослідження оптичних властивостей водних полімерних плівок також використано абсорбційну спектроскопію при фемтосекундному збудженні (рис. 7.26). При збудженні випромінюванням 400 нм для плівок PPV і PBTPV чітко видно три піки від основного стану (негативні сигнали) при 430, 455 і 490 нм, які відповідають коливальним переходам 0-0, 0-1 та 0-2, відповідно. Підсилення сигналу стимульованого випромінювання спостерігається в плівках PBTPV, незважаючи на спектральне перекриття між поглинанням збудженого стану (позитивний сигнал) і стимульованим випромінюванням (негативний сигнал) у більш довгохвильового діапазоні. Це свідчить про те, що 3,4-дибromo-2,5-тієніленвініленові одиниці у PBTPV не порушує полімерний тип PPV, однак дійсно змінює властивості плівок у збудженому стані.

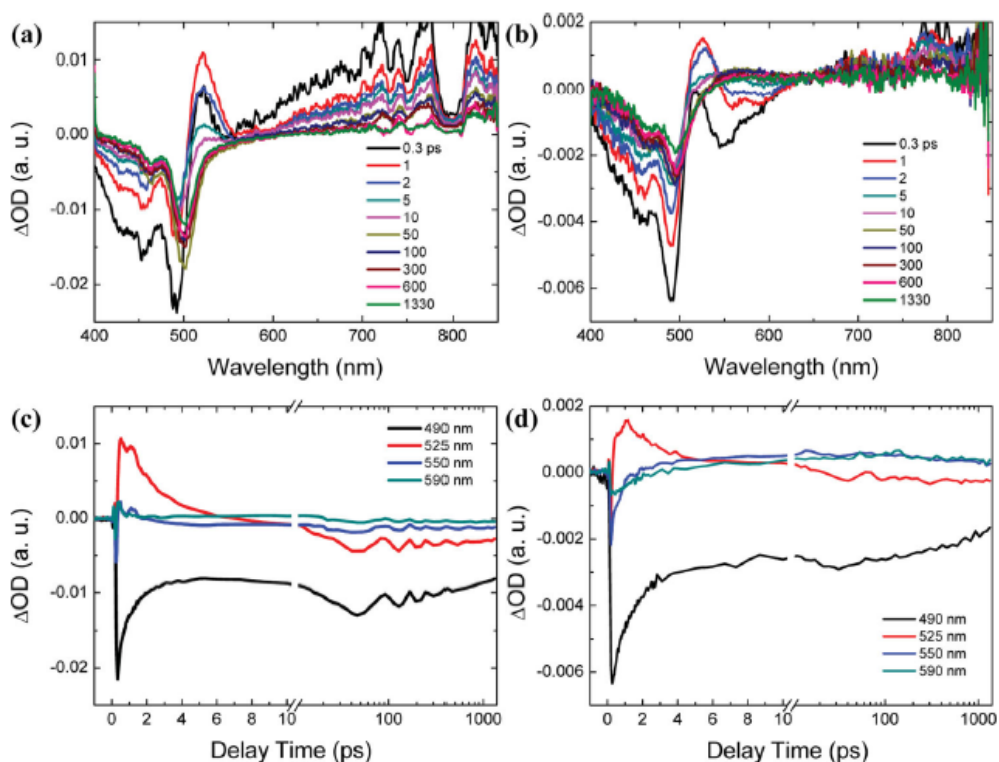


Рис. 7.26. Спектри поглинання і характерна динаміка для: (а,с) чистих PPV плівок і (b,d) PBTPV плівок при збудженні випромінюванням 400 нм.

Спектри надшвидкого поглинання для плівок наночастинок-акцепторів CdTe було отримано при збудженні фемтосекундним випромінюванням з частотами 400 і 800 нм (рис. 7.27). В обох спектрах фіксується сигнал від основного стану при 825 нм, що співпадає зі значенням краю поглинання наночастинок CdTe і узгоджується із забороненою зоною для звичайних спектрів поглинання. Однак, у надшвидких

спектрах поглинання присутня ще одна смуга при 510 нм, яка не проявляється для звичайних спектрів. Проаналізувавши всі фактори, які можуть впливати на появу цієї смуги, ми дійшли висновку, що вона виникає як наслідок наявності у системі домішкових кількостей (сульфіди завжди є супутньою домішкою телуридів). Надтонкий шар CdS осідає на поверхні наночасточок CdTe і «провокує» появу смуги при 510 нм (як це описано вище та у нашій роботі [475]), що також в деталях розглянуто у роботі [476].

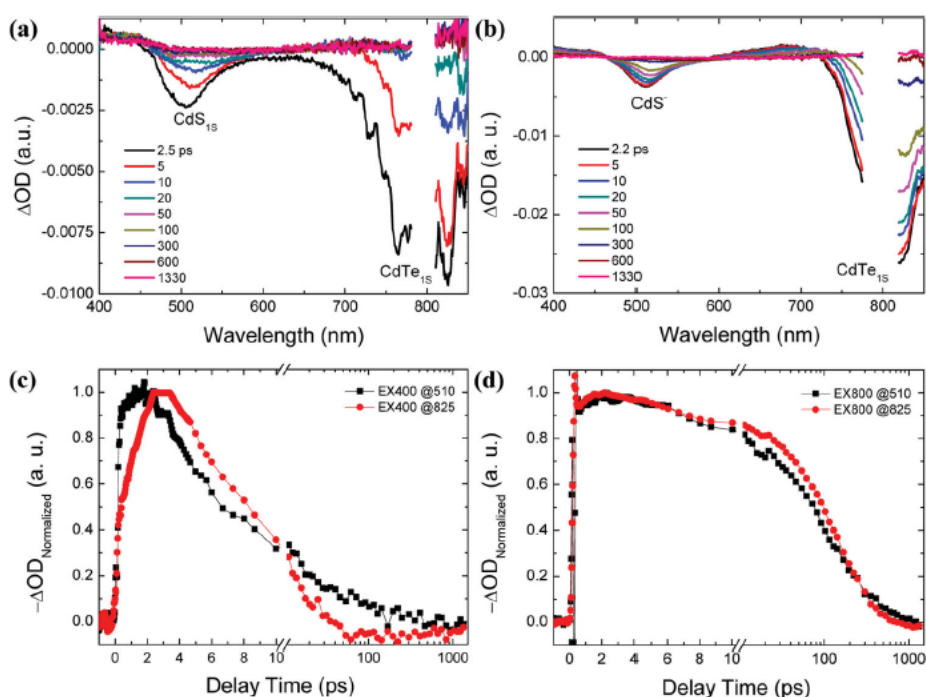


Рис. 7.27. Спектри поглинання і характерна динаміка для плівки CdTe при збудженні випромінюванням 400 нм (a,c) та 800 нм (b,d).

Для дослідження перерозподілу зарядів в гібридних плівках використовувався метод фемтосекундної динаміки флуоресценції. Збудження проводили випромінюванням з частотою 400 нм, аналізуючи динаміку флюоресценції полімерів-донорів при перенесенні енергії від полімеро до наночастинок CdTe (рис. 7.28). Як демонструє рис. 7.28а, фотолюмінісцентна динамік полімеру-донору для гібридів PPV/CdTe залежить від концентрації акцептора (наночасточки CdTe). Найбільш вдалі параметри для мультиекспоненціальних функцій наведені в таблиці 7.3. Середній час життя фотолюмінесценції становить 4, 3 та 1,7 пс при вмісті нанокристалів CdTe 30, 60 та 97 %мас., відповідно. При цьому, ефективність гасіння фотолюмінесценції ( $\eta_{\text{PLкванти}} = 1 - \tau_{\text{PPV-NC}}/\tau_{\text{PPV}}$ ) має оціночний рівень 64, 73 та 84%.

Для плівки PBTPV/CdTe (97 %мас. CdTe) фотолюмінесценція загасає повільніше (1/9,8 пс) і з меншою ефективністю (66 %) відносно відповідної PPV-вмістної системи (рис. 7.28b). Це сприяє зменшеній рушійній силі для переходу електрона і більш низькому виходу кванта фотолюмінесценції для переносу енергії. Додаткові експерименти щодо фемтосекундного широкосмугового поглинання (збудження випромінюванням 800 нм) показали, що спектральні характеристики для обох гібридних плівок аналогічні, однак динаміка переносу дірок в полімери прискорена відносно чистого CdTe (детально описано у роботі [476]).

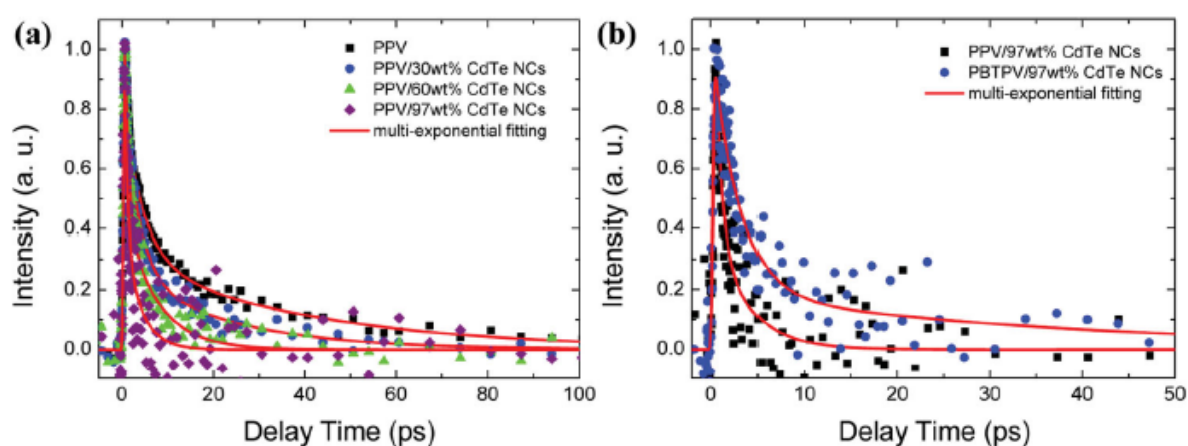


Рис. 7.28. Фотолюмінесценція з фемтосекундною роздільною здатністю для: (a) PPV/CdTe плівок з різною концентрацією наночастинок CdTe при частоті 550 нм; (b) PBTPV/97 %мас. CdTe плівки при частоті 550 нм. Збудження проведено випромінюванням 400 нм (щільність  $1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Червоні суцільні лінії – апроксимація отриманих результатів.

Як з експериментів гасіння фотолюмінесценції, так і з селективного збудження CdTe наночасточок слідує, що внесок рушійної сили у перерозподіл зарядів полімеру і нанокристалу значно більший ніж ефект від утворення композиту. Хоча, як очікувалося, атоми сірки тіофенових кілець у PBTPV можуть забезпечити ефективну координацію CdTe, однак рушійна сила для перенесення дірок зросла лише на 0,1 еВ. Це може виникати з причин часткового блокування поверхні CdTe сульфідом кадмію, а отже тільки частина полімерів (близьких до транспортного шару дірок) може забезпечити їх ефективне транспортування до електрода.

Підсумовуючи отриманий результат, необхідно наголосити, що вирощені нанокристали є ключовим фактором у гібридних сонячних елементах, так як



генерація заряду відбувається в основному у нанокристалах, а не на межі полімер/неорганічний нанокристал, що суперечить традиційним уявленням. Оскільки середній розмір нанокристалів CdTe складає близько 20 нм, а товщина гібридної плівки становить 60-80 нм, у активному матеріалі може міститися 3-4 шари частинок CdTe. В процесі термообробки така геометрія сприяє поєднання нанокристалів в щільну мозаїку. Зазначене лише сприяє переносу електрону по всьому активному шару, однак не запобігає формуванню пасток для дірок за рахунок комбінування валентних зон CdTe і CdS. Ця викликана термообробкою пасивація є загальною проблемою для водних гібридних фотоелементів типу полімер/нанокристали.

Отже, полімерна система є надзвичайно ефективною транспортною мережею носіїв заряду, що являється запорукою їх можливого подальшого використання у пристроях сонячної енергетики. Однак питання подальшої хімічної модифікації поверхні нанокристалів CdTe для зменшення поверхневих діркових пасток залишається на сьогодні відкритим та потребує подальшого аналізу та розробок.

#### 7.4. Висновки до розділу 7

1. Розроблено методи одержання 3D наноструктурованого подвійного молібдату  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  та його легованих аналогів (тверді розчини з заміщенням ітрію РЗЕ:  $\text{Eu}^{3+}$ , комбінації йонів  $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  чи  $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ ) з використанням РММА шаблонів та показано, що розмірні параметри таких 3D сіток можливо регулювати шляхом зміни діаметру вихідних сферичних частинок РММА.

2. Досліджено вплив наноструктуризації на люмінесцентні властивості легованого РЗЕ  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  та доведено, що наноструктурованість таких матеріалів суттєво збільшує інтегровану інтенсивність люмінесценції та пригнічує ефект концентраційного гасіння люмінесценції. Це пов'язано зі зменшенням локального теплового ефекту, що реалізується завдяки періодичній макропористій структурі. Отримані результати можуть бути використані для створення нових енергозберігаючих пристроїв, зокрема дисплеїв.

3. З використанням варіаційного методу проведено розрахунки залежності енергії основного стану екситону від радіуса сферичних наночастинок  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , оточених суцільною діелектричною оболонкою. Розраховані кінетична енергія, кулонівська енергія, енергія поляризації і енергія електрон-фононної взаємодії екситонів та їх відносний внесок в енергію основного стану показали, що запропонована теоретична модель вдало корелює з експериментальними результатами. З'ясовано, для частинок з радіусом менше 5 нм домінуючою енергією для екситонів є кінетична, а при розмірах більше 5 нм пріоритетним стає вклад кулонівської енергії. При цьому внесок енергії екситон-фононної взаємодії складає лише незначну частку у всьому діапазоні розміру частинок.

4. Розглянуто особливості формування напівпровідникових гетероматеріалів на основі наночастинок ядро-оболонка у системі CdTe-CdS з урахуванням факторів, які впливають на товщину оболонки CdS. Показано, що збільшення товщини оболонки спричиняє зміну типу електронно-діркового механізму фотозбудження та визначає перехід між енергетичною передачею заряду від типу I до типу II.

5. З використанням надшвидкої спектроскопії детально вивчено механізм поділу і перенесення заряду у гібридних сонячних елементах типу полімер/CdTe для водних розчинів. Показано, що комбінування нанокристалів CdTe з полімерами *p*-феніленвінелінового типу дозволяє створити систему з надзвичайно ефективною транспортною мережею носіїв заряду і обумовлює перспективи таких розробок у пристроях сонячної енергетики. Однак, виникнення додаткових фаз на поверхні CdTe (часткове покриття оболонкою CdS) значно блокує перенос заряду полімером до електроду, що є критичними факторами для подальшого підвищення продуктивності пристрою на основі гібридних сонячних батарей.

## ВИСНОВКИ

1. Запропоновано низку нових стратегій та способів одержання високопористих вуглецевих наноструктур та композитів для електродних матеріалів суперконденсаторів і сенсорів. Розглянуто подальші перспективи використання для цих цілей природної та синтетичної сировини (поліаніліни). Аналіз та узагальнення отриманих результатів довели, що морфологія та легування вуглецевих наноструктур мають безпосередній вплив на електрохімічну стабільність, ємнісні характеристики, динаміку та ефективність зарядних перетворень і стабільність систем у часі, що також експериментально продемонстровано на прикладах зібраних модельних суперконденсаторів. Показано, що вдале поєднання різних типів вуглецевих наноструктур у гібридні композити дозволяє одержувати ефекти синергії між вуглецевими формами та надавати електродним матеріалам додаткові практично важливі властивості, такі як висока деформаційна стійкість при збереженні електрохімічної ємності. Зазначені матеріали є основою для електродів гнучких суперконденсаторів, які демонструють збереження стабільної працездатності при різних типах деформації, включаючи динамічну деформацію. Показано, що створення на поверхні суперконденсаторів провідних плівок з вуглецевого сенсорного матеріалу дозволяє їх використання як селективних газових сенсорів. Закладені принципи створення гібридних вуглецевих наносистем окреслюють нові перспективи щодо отримання наступного покоління електродних матеріалів із поліпшеними технологічно важливими характеристиками і деформаційною стійкістю для суперконденсаторів, а також інтегрованих мобільних сенсорних пристроїв для контролю безпеки та моніторингу довкілля.

2. Побудовано теоретичну модель, яка пояснює нелінійний характер залежності між товщиною електродного вуглецевого шару у суперконденсаторі та його внутрішнім опором. На основі експериментальних даних проведено розрахунки, які дозволяють прогнозувати оптимальну товщину вуглецевого електродного шару для зберігання енергії суперконденсатором. Запропонований

підхід є базисом для прогнозування параметрів СК високої питомої потужності та розробки технологічних рекомендацій до їх виготовлення.

3. Розроблено загальну просту стратегію модифікування MXene-ів ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ), яка дозволяє стабілізувати колоїдні розчини MXene-ів в органічних розчинниках та виготовляти електродні плівки для суперконденсаторів на основі 2D наноформ MXene-ів чи їх композитів з іншими вуглецевими матеріалами, зокрема з rGO. Такий шлях дозволяє створювати плоскі та гнучкі суперконденсатори з високою специфічною ємністю (більше 98% після 20000 циклів заряд-розряд). Поєднання гнучких суперконденсаторів та сонячних елементів дозволило розробити ефективні пристрої живлення для автономних електронних систем зі значним потенціалом практичного впровадження.

4. Запропоновані оригінальні шляхи одержання нанформ оксидів *d*-металів та їх композицій з високо-провідними матеріалами для гібридних суперконденсаторів, що включає: безпосереднє вирощування наноструктур на поверхні колекторів струму, послідовне осадження ультра тонких шарів нанформ різних сполук, шаблонне вирощування наноструктур. Показано, що принцип використання різних електрохімічно-активних оксидів/гідроксидів у межах однієї наноструктури є вдалим підходом для покращення характеристик гібридних суперконденсаторів. Для ряду композитних систем знайдено виняткову високу стабільність циклічних характеристик зарядка-розрядка, які обумовлені створенням тривимірних пористих наносистем зі значною площею поверхневого контакту активного матеріалу з електролітом, формуванням електропровідних каналів та забезпеченням ефективного електронного транспорту при проходженні електрохімічних реакцій.

5. Розглянуті особливості вирощування наноструктур електрокаталізаторів розкладу води на основі сполук *d*-металів на струмопровідних колекторах та виявлені фактори, які сприяють формуванню 1D чи 2D структуризації. На прикладі біметалічного 1D наноструктурованого фосфіду NiCoP (загострені нонодроти) показано, що цей тип структуризації виявляє найбільш високу каталітичну ефективність, яка забезпечується не лише хімічним складом і високою площею

поверхні, а й швидким електронним транспортом від поверхні каталізатора до струмоприймача.

6. Розроблено стратегію створення фотоанодів з високою ефективністю фоторозкладу води, яка полягає у послідовному комбінуванні 3D шарів фотокаталізатора ( $\text{BiVO}_4$ ) та електрокаталізатора (змішані оксиди/гідроксиди *d*-металів). Проведені теоретичні розрахунки показали, що поліпшення фотокаталізу обумовлюється рядом факторів – ростом міжфазового переносу генерованого заряду у фотоаноді, посиленням поглинання світла та покращенням кінетики окиснення води на поверхні електроду. Запропонований підхід в подальшому може бути використаний у створенні нового покоління пристроїв для фотокаталітичного розкладу води.

7. У рамках вирішення проблем енергетичної сфери, які пов'язані з шкідливих викидів у атмосферу, проведено пошук ефективних каталізаторів знешкодження вихлопних газів на основі наноформ оксидних систем. З використанням різних синтетичних підходів одержано наночастинки сполук  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0 - 0,15$ ) та композитів  $\text{WO}_3\text{--TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--WO}_3$ ,  $\text{Ir--Fe(OH)}_x$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  чи  $\text{CeO}_2$ ). Комплекс досліджень каталітичної активності отриманих мезопористих керамік відносно каталітичного розкладу нітрозних газів  $\text{NO}_x$ , CO та окиснення сажі виявили підвищену каталітичну активність і стійкість у порівнянні з відомими промисловими прототипами. Ці властивості було підтверджено теоретичними розрахунками та є наслідком створення наноструктурних форми каталізаторів.

8. Розглянуто вплив наноструктуризації на люмінесцентні властивості подвійного молібдату  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , який легований іонами  $\text{Eu}^{3+}$  або парами йонів РЗЕ ( $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$  чи  $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ ). Доведено, що наноструктурованість таких матеріалів дозволяє суттєво збільшити інтегровану інтенсивність люмінесценції та пригнічує ефект концентраційного гасіння люмінесценції, а поліпшення властивостей пов'язано зі створенням періодичних макропористих наноструктур. Отримані результати можуть бути використані для вдосконалення енергозберігаючих пристроїв, зокрема дисплеїв.

9. З використанням варіаційного методу проведено розрахунки залежності енергії основного стану екситону від радіуса сферичних наночастинок  $Y_2O_3$ , які є однією з найбільш розповсюджених матриць для сучасних люмінофорів. Проведені розрахунки показали, що запропонована теоретична модель чудово корелює з експериментальними результатами. Для частинок з радіусом менше 5 нм домінуючою енергією для екситонів є кінетична, при розмірах більше 5 нм пріоритетним стає вклад кулонівської енергії, а енергія екситон-фононної взаємодії складає лише незначну частку у всьому діапазоні розмірів частинок.

10. При вдосконаленні високоефективних гібридних сонячних елементів розглянуто напівпровідникові наночастинок гетероматеріалів CdTe-CdS, побудованих за принципом ядро-оболонка. Виявлено, що у цій системі зі збільшенням товщини оболонки (CdS) змінюється тип електронно-діркового механізму фотозбудження. Показано, що комбінування нанокристалів CdTe з полімерами *p*-феніленвінелінового типу дозволяє створити композити з ефективною транспортною мережею носіїв заряду, що обумовлює перспективи використання таких розробок у пристроях сонячної енергетики.

### Список використаних джерел:

1. L.Dai, Y. Xue, L. Qu, H. J. Choi, Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4823.
2. V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4744.
3. A. Erdemir, G. Ramirez, O. L. Eryilmaz, B. Narayanan, Y. Liao, G. Kamath, S. K. R. S. Sankaranarayanan, Carbon-based tribofilms from lubricating oils, *Nature*. 536 (2016) 67.
4. R. Paul, A. A. Voevodin, D. Zemlyanov, A. K. Roy, T. S. Fisher, Microwave-Assisted Surface Synthesis of a Boron–Carbon–Nitrogen Foam and its Desorption Enthalpy, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3682.
5. I. Vlasov, O. I. Lebedev, V. G. Ralchenko, E. Goovaerts, G. Bertoni, G. V. Tendeloo, V. I. Konov, Hybrid Diamond-Graphite Nanowires Produced by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, *Adv. Mater.* 19 (2007) 4058.
6. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, New Method of Generation of Carbon Molecules and Clusters, *Nature* 318 (1985) 162.
7. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56.
8. X. Chen, R. Paul, L. Dai, Carbon-based super capacitors for efficient energy storage, *Natl. Sci. Rev.* 4 (2017) 453.
9. R. Paul, V. Etacheri, V. G. Pol, J. Hu, T. S. Fisher, Highly porous three-dimensional carbon nanotube foam as a freestanding anode for a lithium-ion battery, *RSC Adv.* 6 (2016) 79734.
10. H. Tetsuka, A. Nagoya, T. Fukusumi, T. Matsui, Molecularly Designed, Nitrogen-Functionalized Graphene Quantum Dots for Optoelectronic Devices, *Adv. Mater.* 28 (2016) 4632.
11. B. Qiu, M. Xing, J. Zhang Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) P. 2165.



12. Y. Xue, Y. Ding, J. Niu, Z. Xia, A. Roy, H. Chen, J. Qu, Z. L. Wang, L. Dai Rationally designed graphene-nanotube 3D architectures with a seamless nodal junction for efficient energy conversion and storage, *Sci. Adv.* 1 (2015) e1400198.
13. C. Hu, L. Dai Multifunctional Carbon-Based Metal-Free Electrocatalysts for Simultaneous Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution, *Adv. Mater.* 29 (2017) P. 1604942.
14. J. Shi, Y. Dong, T. Fisher, X. Ruan Thermal transport across carbon nanotube-graphene covalent and van der Waals junctions, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 044302.
15. X. Liu, L. Dai Carbon-based metal-free catalysts, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16064.
16. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, Correction to Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano.* 4 (2010) 4806.
17. R. Paul, R. N. Gayen, S. Biswas, S. V. Bhat, R. Bhunia Enhanced UV detection by transparent graphene oxide/ZnO composite thin films, *RSC Adv.* 6 (2016) 61661.
18. Y. Zhu, L. Peng, Z. Fang, C. Yan, X. Zhang, G. Yu, Structural Engineering of 2D Nanomaterials for Energy Storage and Catalysis, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1706347.
19. L. Wei, Z. Li, Y. Deng, Q. H. Yang, F. Kang, Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: opportunities and challenges, *Energy Storage Mater.* 2 (2016) 107.
20. R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, The role of graphene for electrochemical energy storage, *Nat. Mater.* 14 (2015) 271.
21. S. A. M. Silva, J. Pereza, R. M. Torresia, C. A. Luengob, E. A. Ticianellia, Surface and electrochemical investigations of a fullerene soot, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3565.
22. L. Sun, C. Wang, Y. Zhou, X. Zhang, J. Qiu, KOH-activated depleted fullerene soot for electrochemical double-layer capacitors, *J. Appl. Electrochem* 44 (2014) 309.

23. W. Gajewski, P. Achatz, O. A. Williams, K. Haenen, E. Bustarret, M. Stutzmann, J. A. Garrido, Electronic and optical properties of boron-doped nanocrystalline diamond films, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 045206.
24. O. Williams, Nanocrystalline diamond, *Diamond and Related Materials*. 20 (2011) 5.
25. C. Lu, C. Liu, Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 12 (2006) 1932.
26. W. Wan, Y. Lin, A. Prakash, Y. Zhou, Three-dimensional carbon-based architectures for oil remediation: from synthesis and modification to functionalization, *J. Mater. Chem.* 4 (2016) 18687.
27. Y. Wang, H. Liu, K. Wang, S. Song, P. Tsiakaras, 3D interconnected hierarchically porous N-doped carbon with NH<sub>3</sub> activation for efficient oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B.* 210 (2017) 57.
28. Y. Zhao, S. Huang, M. Xia, S. Rehman, S. Mu, Z. Kou, Z. Zhang, Z. Chen, F. Gao, Y. Hou, NPO co-doped high performance 3D graphene prepared through red phosphorous-assisted “cutting-thin” technique: A universal synthesis and multifunctional applications, *Nano Energy* 28 (2016) P. 346.
29. J. C. Li, P. X. Hou, S. Y. Zhao, C. Liu, D. M. Tang, M. Cheng, F. Zhang, H. M. Cheng, A 3D bi-functional porous N-doped carbon microtube sponge electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 3079.
30. Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, H. M. Cheng, Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, *Nat. Mater.* 10 (2011) 424.
31. B. G. Choi, M. Yang, W. H. Hong, J. W. Choi, Y. S. Huh, 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities, *ACS Nano*. 6 (2012) 4020.
32. S. H. Lee, H. W. Kim, J. O. Hwang, W. J. Lee, J. Kwon, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, S. O. Kim, Three-dimensional self-assembly of graphene oxide platelets into mechanically flexible macroporous carbon films, *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 10084.

33. C. Xu, B. Xu, Y. Gu, Z. Xiong, J. Sun, X. S. Zhao, Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1388.
34. Z. Yang, Y. Zhao, Q. Xiao, Y. Zhang, L. Jing, Y. Yan, K. Sun, Controllable growth of CNTs on graphene as high-performance electrode material for supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 8497.
35. K. Kumar, Y. Kim, X. Li, J. Ding, F. T. Fisher, E. Yang, Chemical vapor deposition of carbon nanotubes on monolayer graphene substrates: reduced etching via suppressed catalytic hydrogenation using  $C_2H_4$ , *Chem. Mater.* 25 (2013) P. 3874.
36. C. Tang, Q. Zhang, M. Q. Zhao, G. L. Tian, F. Wei, Resilient aligned carbon nanotube/graphene sandwiches for robust mechanical energy storage, *Nano Energy*, 7 (2014) 161.
37. Z. J. Fan, J. Yan, L. J. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, J. Feng, M. L. Zhang, W. Z. Qian, F. Wei, A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3723.
38. T. Chen, Q. Zhang, M. Zhao, J. Huang, C. Tang, F. Wei Rational recipe for bulk growth of graphene/carbon nanotube hybrids: new insights from in-situ characterization on working catalysts, *Carbon* 95 (2015) 292.
39. Y. Zhao, C. Hu, L. Song, L. Wang, G. Shi, L. Dai, L. Qu, Functional graphene nanomesh foam, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1913.
40. H. Peng, J. Huang, M. Zhao, Q. Zhang, X. Cheng, X. Liu, W. Qian, F. Wei, Nanoarchitected graphene/CNT@ porous carbon with extraordinary electrical conductivity and interconnected micro/mesopores for lithium-sulfur batteries, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2772.
41. F. Du, D. Yu, L. Dai, S. Ganguli, V. Varshney, A. K. Roy, Preparation of tunable 3D pillared carbon nanotube-graphene networks for high-performance capacitance, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4810.
42. Y. Xue, D. Yu, L. Dai, R. Wang, D. Li, A. Roy, F. Lu, H. Chen, Y. Liu, J. Qu, Three-dimensional B, N-doped graphene foam as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 12220.

43. M. K. Liu, Y. E. Miao, C. Zhang, W. W. Tjiu, Z. B. Yang, H. S. Peng, T. X. Liu, Anisotropic conductive films based on highly aligned polyimide fibers containing hybrid materials of graphene nanoribbons and carbon nanotubes, *Nanoscale* 7 (2015) 1037.
44. Z. Yang, M. Liu, C. Zhang, W. Tjiu, T. Liu, H. Peng, Carbon nanotubes bridged with graphene nanoribbons and their use in high efficiency dye-sensitized solar cells, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 3996.
45. J. Tian, R. Ning, Q. Liu, A. M. Asiri, A. O. A. Youbi, X. Sun, Three-dimensional porous supramolecular architecture from ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets and reduced graphene oxide: solution self-assembly construction and application as a highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 1011.
46. L. Borchardt, Q. L. Zhu, M. E. Casco, R. Berger, X. Zhuang, S. Kaskel, X. Feng, Q. Xu, Toward a molecular design of porous carbon materials, *Mater. Today* 20 (2017) 592.
47. . Yang, X. Li, X. Zheng, Z. Chen, Q. Zhou, Y. Chen, 3D-Printed Biomimetic Super-Hydrophobic Structure for Microdroplet Manipulation and Oil/Water Separation, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1704912.
48. S. Lawes, A. Riese, Q. Sun, N. Cheng, X. Sun, Printing nanostructured carbon for energy storage and conversion applications, *Carbon* 92 (2015) 150.
49. S. D. Lacey, D. J. Kirsch, Y. Li, J. T. Morgenstern, B. C. Zarket, Y. Yao, J. Dai, L. Q. Garcia, B. Liu, T. Gao, S. Xu, S. R. Raghavan, J. W. Connell, Y. Lin, L. Hu, Extrusion-Based 3D Printing of Hierarchically Porous Advanced Battery Electrodes, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1705651.
50. M. Wei, F. Zhang, W. Wang, P. Alexandridis, C. Zhou, G. Wu, 3D direct writing fabrication of electrodes for electrochemical storage devices, *J. Power Sources* 354 (2017) 134.
51. C. Zhu, T. Y. J. Han, E. B. Duoss, A. M. Golobic, J. D. Kuntz, C. M. Spadaccini, M. A. Worsley, Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6962.

52. C. Zhu, T. Liu, F. Qian, T. Y. J. Han, E. B. Duoss, J. D. Kuntz, C. M. Spadaccini, M. A. Worsley, Y. Li, Supercapacitors based on three-dimensional hierarchical graphene aerogels with periodic macropores, *Nano Lett.* 16 (2016) 3448.
53. W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy, L. Ci, R. Vajtai, Q. Zhang, B. Wei, P. M. Ajayan, Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films, *Nat. Nanotechnol* 6 (2011) 496.
54. Y. Zhang, L. Guo, S. Wei, Y. He, H. Xia, Q. Chen, H. B. Sun, F. S. Xiao, Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction, *Nano Today* 5 (2010) 15.
55. J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. R. Zepeda, R. Ye, E. L. G. Samuel, M. J. Yacaman, B. I. Yakobson, J. M. Tour, Laser-induced porous graphene films from commercial polymers, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5714.
56. C. Long, X. Chen, L. Jiang, L. Zhi, Z. Fan, Porous layer-stacking carbon derived from in-built template in biomass for high volumetric performance supercapacitors, *Nano Energy* 12 (2015) 141–151.
57. M. V. Lebedeva, P. M. Yeletsky, A. B. Ayupov, A. N. Kuznetsov, V. A. Yakovlev, V. N. Parmon, Micro–mesoporous carbons from rice husk as active materials for supercapacitors, *Mater. Renew. Sustain. Energy* 4 (2015) 20.
58. S. Patra, K. Barai, N. Munichandraiah, Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes, *Synth. Met.* 158 (2008) 430.
59. W. Hung, C. Hung, Y. Chang, J. Dai, Y. Li, H. He, Synthesis and electroactive properties of poly (amidoamine) dendrimers with an aniline pentamer shell, *Mater. Chem.* 21 (2011) 4581.
60. C. Chang, C. Weng, C. Chien, T. Chuang, T. Lee, J. Yeh, Y. Wei, Polyaniline/carbon nanotube nanocomposite electrodes with biomimetic hierarchical structure for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 14719–14728.
61. S. Cho, K. H. Shin, J. Jang, Enhanced electrochemical performance of highly porous supercapacitor electrodes based on solution processed polyaniline thin films, *ACS Appl. Mater. Inter.* 5 (2013) 9186.

62. L. Yuan, X. Xiao, T. Ding, J. Zhong, X. Zhang, Y. Shen, B. Hu, Y. Huang, J. Zhou, Z. L. Wang, Paper-based supercapacitors for self-powered nanosystems, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 4934.
63. T. Osaka, T. Nakajima, K. Shiota, T. Momma, Electroactive Polyaniline Film Deposited from Nonaqueous Media: III. Effect of Mixed Organic Solvent on Polyaniline Deposition and Its Battery Performance, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2853–2858.
64. K. Yonezawa, Z. Kanamura, J. Takehara, Discharge and Charge Characteristics of Polyaniline Prepared by Electropolymerization of Aniline in Nonaqueous Solvent, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 629–633.
65. M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, Two-dimensional transition metal carbides, *ACS Nano* 6 (2012) 1322–1331.
66. Y. Gogotsi, Chemical vapour deposition: transition metal carbides go 2D, *Nat. Mater.* 14 (2015) 1079–1080.
67. B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, B.C. Hosler, L. Hultman, P.R.C. Kent, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes), *ACS Nano* 9 (2015) 9507–9516.
68. B. Anasori, M.R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 16098.
69. C. Zhao, Q. Wang, H. Zhang, S. Passerini, X. Qian, Two-dimensional titanium carbide/rGO composite for high-performance supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Inter.* 8 (2016) 15661–15667.
70. B. Ahmed, D.H. Anjum, M.N. Hedhili, Y. Gogotsi, H.N. Alshareef,  $\text{H}_2\text{O}_2$  assisted room temperature oxidation of  $\text{Ti}_2\text{C}$  MXene for Li-ion battery anodes, *Nanoscale*, 8 (2016) 2016.
71. J. Luo, X. Tao, J. Zhang, Y. Xia, H. Huang, L. Zhang, Y. Gan, C. Liang, W. Zhang,  $\text{Sn}^{4+}$  ion decorated highly conductive  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene: Promising lithium-ion anodes with enhanced volumetric capacity and cyclic performance, *ACS Nano*, 10 (2016) 2491–2499.

72. M. Acerce, D. Voiry, M. Chhowalla, Metallic 1T phase MoS<sub>2</sub> nanosheets as supercapacitor electrode materials, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 313–318.
73. V. Augustyn, J. Come, M.A. Lowe, J.W. Kim, P.L. Taberna, S.H. Tolbert, H.D. Abruña, P. Simon, B. Dunn, High-rate electrochemical energy storage through Li<sup>+</sup> intercalation pseudocapacitance, *Nat. Mater.* 12 (2013) 518–522.
74. M. Naguib, Y. Gogotsi, Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 128–135.
75. M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248–4253.
76. H. Wu, K. Jiang, S. Gu, H. Yang, Z. Lou, D. Chen, G. Shen, Two-dimensional Ni(OH)<sub>2</sub> nanoplates for flexible on-chip microsupercapacitors, *Nano Res.* 8 (2015) 3522–3544.
77. A.A. Lubimtsev, P.R.C. Kent, B.G. Sumpter, P. Ganesh, Understanding the origin of high-rate intercalation pseudocapacitance in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystals, *J. Mater. Chem.* 1 (2013) 14951–14956.
78. X. Zhang, Z. Ma, X. Zhao, Q. Tang, Z. Zhou, Computational studies on structural and electronic properties of functionalized MXene monolayers and nanotubes, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 4960–4966.
79. S. Zhao, W. Kang, J. Xue, MXene nanoribbons, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 879–888.
80. R. Zhang, H. An, Z. Li, M. Shao, J. Han and M. Wei, Mesoporous graphene-layered double hydroxides free-standing films for enhanced flexible supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 85–92.
81. H. Pham, J. H. Dickerson, Reduced graphene oxide hydrogels deposited in nickel foam for supercapacitor applications: toward high volumetric capacitance, *J. Phys. Chem.* 120 (2016) 5353–5360.
82. R.B. Rakhi, B. Ahmed, D. Anjum, H.N. Alshareef, Direct chemical synthesis of MnO<sub>2</sub> nanowhiskers on transition-metal carbide surfaces for supercapacitor applications, *ACS Appl. Mater. Inter.* 8 (2016) 18806–18814.



83. M.Q. Zhao, C. E. Ren, Z. Ling, M. R. Lukatskaya, C. Zhang, K. L. Van Aken, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance, *Adv. Mater.* 27 (2015) 339–345.
84. M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M.Q. Zhao, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance, *Nature* 516 (2014) 78–81.
85. Lukatskaya, O. Mashtalir, C.E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P.L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide, *Science* 341 (2013) 1502–1505.
86. F. Wang, M. Cao, Y. Qin, J. Zhu, L. Wang, Y. Tang, ZnO nanoparticle-decorated two-dimensional titanium carbide with enhanced supercapacitive performance, *RSC Adv.* 6 (2016) 88934–88942.
87. Z. Ling, C. E. Ren, M.-Q. Zhao, J. Yang, J. M. Giammarco, J. Qiu, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance, *Proc. Natl. Acad. Sci USA.* 11 (2014) 16676.
88. P. Sharma, T. S. Bhatti A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Convers. Man.* 51 (2010) 2901–2912.
89. Conway, B. E. *Electrochemical supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic/Plenum Publishers (1999).
90. Patent No. 6831826 United States of America, H 01 G 11/26. Polarized electrode for electric double-layer condenser, and electric double-layer condenser manufactured using the same, and process for manufacturing electrode sheet for electric double-layer condenser, and laminating apparatus / Manabu I., Shigek O., Kenich M., Kouk O., Masanor T.; Owners and right authors Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office; declared 11.29.2002; published 14.12.2004.
91. J. Cui, Y. Xi, S. Chen, D. Li, X. She, J. Sun, W. Han, D. Yang, S. Guo, Prolifera-Green-Tide as Sustainable Source for Carbonaceous Aerogels with Hierarchical Pore to Achieve Multiple Energy Storage, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 8487–8495.

92. Patent No. 6697249 United States of America, H 01 G 11/34 Supercapacitor and a method of manufacturing such a supercapacitor / Maletin Y., Strizhakova N., Kozachkov S., Mironova A., Podmogilny S.; Owners and right authors FOC Frankenburg Oil Co Ets FOC Frankenburg Oil Co; declared. 11.09.2000; published. 24.02.2004.
93. Patent No. 11/986013 United States of America, H 01 M 4/661 Method of fabricating electrodes with low contact resistance for batteries and double-layer capacitors / Shembel E.; Owner and right author Enerize Corp; declared. 19.11.2007; published. 21.05.2009.
94. Z.S. Wu, D.W. Wang, W. Ren, J. Zhao, G. Zhou, F. Li, H.M. Cheng, Anchoring hydrous  $\text{RuO}_2$  on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3595.
95. W. Yao, J. Wang, H. Li, Y. Lu, Flexible  $\alpha\text{-MnO}_2$  paper formed by millimeter-long nanowires for supercapacitor electrodes, *J. Power Source.* 247 (2014) 824.
96. L.Y. Chen, J.L. Kang, Y. Hou, P. Liu, T. Fujita, A. Hirata, M.W. Chen, High-energy-density nonaqueous  $\text{MnO}_2$ @nanoporous gold based supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9202.
97. S. Hassan, M. Suzuki, S. Mori, El-Moneim,  $\text{MnO}_2$ /carbon nanowalls composite electrode for supercapacitor application, *J. Power Source* 249 (2014) 21.
98. X.H. Su, L. Yu, G. Cheng, H.H. Zhang, M. Sun, L. Zhang, J.J. Zhang, Controllable hydrothermal synthesis of Cu-doped  $\delta\text{-MnO}_2$  films with different morphologies for energy storage and conversion using supercapacitors, *Applied Energy* 134 (2014) 439.
99. Y. Gu, J.W. Cai, M.Z. He, L.P. Kang, Z.P. Lei, Z.H. Liu, Preparation and capacitance behavior of manganese oxide hollow structures with different morphologies via template-engaged redox etching, *J. Power Source* 239 (2013) 347.
100. L.F. Lian, J. Yang, P.X. Xiong, W.F. Zhang, M.D. Wei, Facile synthesis of hierarchical  $\text{MnO}_2$  sub-microspheres composed of nanosheets and their application for supercapacitors, *RSC Adv.* 4 (2014) 40753.

101. X. H. Xia, J. P. Tu, Y. Q. Zhang, Y. J. Mai, X. L. Wang, C. D. Gu, X. B. Zhao, Freestanding  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowire array for high performance supercapacitors, *RSC Adv.* 2 (2012) 1835.
102. L. P. Zhu, Z. Wen, W. M. Mei, Y. G. Li, Z. Z. Ye, Porous CoO Nanostructure Arrays Converted from Rhombic  $\text{Co}(\text{OH})\text{F}$  and Needle-like  $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$  and Their Electrochemical Properties, *J. Phys. Chem.* 117 (2013) 20465.
103. F. Cao, G. X. Pan, X. H. Xia, P. S. Tang, H. F. Chen, Synthesis of hierarchical porous NiO nanotube arrays for supercapacitor application, *J. Power Source.* 264 (2014) 161.
104. X. J. Ma, W. B. Zhang, L. B. Kong, Y. C. Luo, L. Kang,  $\text{NiMoO}_4$ -modified  $\text{MnO}_2$  hybrid nanostructures on nickel foam: electrochemical performance and supercapacitor applications, *New J. Chem. NU* (2015) P. 6207.
105. Y. Pan, Z. Mei, Z. Yang, W. Zhang, B. Pei, H. Yao, Facile synthesis of mesoporous  $\text{MnO}_2/\text{C}$  spheres for supercapacitor electrodes, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 397–403.
106. N. Wang, P. Zhao, K. Liang, M. Yao, Y. Yang, W. Hu, CVD-grown polypyrrole nanofilms on highly mesoporous structure  $\text{MnO}_2$  for high performance asymmetric supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 105–112.
107. X. L. Guo, M. Kuang, F. Li, X. Y. Liu, Y. X. Zhang, F. Dong, D. Losic, Engineering of three dimensional (3-D) diatom@ $\text{TiO}_2$ @ $\text{MnO}_2$  composites with enhanced supercapacitor performance, *Electrochim. Acta.* 190 (2016) 159–167.
108. H. Chen, M. Zhou, T. Wang, F. Li, Y. X. Zhang, Construction of unique cupric oxide-manganese dioxide core-shell arrays on a copper grid for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 4 (2016) 10786–10793.
109. X. L. Guo, G. Li, M. Kuang, L. Yu, Y. X. Zhang, Tailoring Kirkendall Effect of the  $\text{KCu}_7\text{S}_4$  Microwires towards  $\text{CuO}@\text{MnO}_2$  Core-Shell Nanostructures for Supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 174 (2015) 87–92.
110. M. F. El-Kady, R. B. Kaner, Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1475.

111. B. Liu, D. Tan, X. Wang, D. Chen, G. Shen, Flexible, Planar-Integrated, All-Solid-State Fiber Supercapacitors with an Enhanced Distributed-Capacitance Effect, *Small*. 9 (2013) 1998.
112. L. Li, Z. Wu, S. Yuan, X. B. Zhang, Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2101.
113. J. G. Cai, C. Lv, A. Watanabe, Laser direct writing of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-supercapacitors for an on-chip self-powered photodetection system, *Nano Energy*. 30 (2016) 790.
114. L. Peng, Y. Zhu, H. Li, G. Yu, Chemically Integrated Inorganic-Graphene Two-Dimensional Hybrid Materials for Flexible Energy Storage Devices, *Small*. 12 (2016) 6183.
115. B. Yao, J. Zhang, T. Kou, Y. Song, T. Liu, Y. Li, Paper-Based Electrodes for Flexible Energy Storage Devices, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1700107.
116. H. Sun, X. You, Y. Jiang, G. Guan, X. Fang, J. Deng, P. Chen, Y. Luo, H. Peng, Self-Healable Electrically Conducting Wires for Wearable Microelectronics, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 9526.
117. Q. Wang, X. Wang, J. Xu, X. Ouyang, X. Hou, D. Chen, R. Wang, G. Shen, Flexible coaxial-type fiber supercapacitor based on NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets electrodes, *Nano Energy*. 8 (2014) 44.
118. Z. Wang, W. Zhang, X. Li, L. Gao, Recent progress in flexible energy storage materials for lithium-ion batteries and electrochemical capacitors: A review, *J. Mater. Res.* 31 (2016) 1648–1664.
119. A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, R. H. Baughman, Super-tough carbon-nanotube fibres, *Nature* 423 (2003) 703.
120. J.-H. Sung, S.-J. Kim, S.-H. Jeong, E.-H. Kim, K.-H. Lee, Flexible micro-supercapacitors, *J. Power Sources*. 162 (2006) 1467.
121. Z. Yang, J. Deng, X. Chen, J. Ren, H. Peng, A highly stretchable, fiber-shaped supercapacitor, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 13453.

122. D. Kim, G. Shin, Y. J. Kang, W. Kim, J. S. Ha, Fabrication of a stretchable solid-state micro-supercapacitor array, *ACS Nano*. 7 (2013) 7975.
123. D. Kim, J. Yun, G. Lee, J. S. Ha, Fabrication of high performance flexible micro-supercapacitor arrays with hybrid electrodes of MWNT/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires integrated with a SnO<sub>2</sub> nanowire UV sensor, *Nanoscale* 6 (2014) 12034.
124. X. Wang, B. Liu, R. Liu, Q. Wang, X. Hou, D. Chen, R. Wang, G. Shen, Fiber-based flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors for integrated photodetecting system, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 1849.
125. Y. Huang, Y. Huang, M. Zhu, W. Meng, Z. Pei, C. Liu, H. Hu, C. Zhi, Magnetic-assisted, self-healable, yarn-based supercapacitor, *ACS Nano* 9 (2015) 6242.
126. Y. Huang, M. Zhong, Y. Huang, M. Zhu, Z. Pei, Z. Wang, Q. Xue, X. Xie, C. Zhi, A self-healable and highly stretchable supercapacitor based on a dual crosslinked polyelectrolyte, *Nat. Commun.* 6 (2015) 10310.
127. D. Kim, D. Kim, H. Lee, Y. R. Jeong, S. J. Lee, G. Yang, H. Kim, G. Lee, S. Jeon, G. Zi, J. Kim, J. S. Ha, Body- Attachable and Stretchable Multisensors Integrated with Wirelessly Rechargeable Energy Storage Devices, *Adv. Mater.* 28 (2016) 748.
128. X. Li, X. Li, J. Cheng, D. Yuan, W. Ni, Q. Guan, L. Gao, B. Wang, Fiber-shaped solid-state supercapacitors based on molybdenum disulfide nanosheets for a self-powered photodetecting system, *Nano Energy* 21 (2016) 228.
129. L. Li, Z. Lou, D. Chen, K. Jiang, W. Han, G. Shen, Recent advances in flexible/stretchable supercapacitors for wearable electronics, *Small* (2017) 1702829.
130. J. Turner, Sustainable hydrogen production, *Science* 305 (2004) 972–974.
131. X. X. Zou, Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5148–5180.
132. S. E. Hosseini, M. A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 57 (2016) 850–866.
133. F. M. Sapountzi, J. M. Gracia, C. J. Weststrate, H. O. Fredriksson, J. W. Niemantsverdriet, Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas, *Progress in Energy and Combustion Science* 58 (2017) 1–35.

134. J. H. Xing, H. Li, M. Cheng, S. M. Geyer, K. Y. S. Ng, Electro-synthesis of 3D porous hierarchical Ni–Fe phosphate film/Ni foam as a high-efficiency bifunctional electrocatalyst for overall water splitting, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 13866–13873.
135. Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, Y. Shao-Horn, Synthesis and Activities of Rutile IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 399–404.
136. A. P. Elisa, F. Masini, R. Frydendal, D. Deiana, C. Schlaup, M. Malizia, T. W. Hansen, S. Horch, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorf, Oxygen evolution on well-characterized mass-selected Ru and RuO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chem. Sci.* 6 (2015) 190–196.
137. M. C. Tavares, S. A. Machado, L. H. Mazo, Study of hydrogen evolution reaction in acid medium on Pt microelectrodes, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4359–4369.
138. J. Zheng, W. Sheng, Z. Zhuang, B. Xu, Y. Yan, Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy, *Sci. Adv.* 2 (2016) e1501602.
139. R. Paul, L. Dai, Interfacial aspects of carbon composites, *Compos. Interfaces.* 25 (2018) 539.
140. Y. Wang, Z. Wang, Hierarchically structured carbon nanomaterials for electrochemical energy storage applications, *Mater. Res.* 33 (2018) 1058.
141. L. Dai Carbon-based catalysts for metal-free electrocatalysis, *Curr. Opin. Electrochem.* 4 (2017) 18.
142. T. Ohmori, H. Takahashi, H. Mametsuka, E. Suzuki, Photocatalytic oxygen evolution on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films using Fe<sup>3+</sup> ion as a sacrificial oxidizing agent, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3519.
143. M. W. Kanan, D. G. Nocera, In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co<sup>2+</sup>, *Science* 321 (2008) 1072–1075.
144. J. A. Seaboldand, K. S. Choi, Effect of a Cobalt-Based Oxygen Evolution Catalyst on the Stability and the Selectivity of Photo-Oxidation Reactions of a WO<sub>3</sub> Photoanode, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1105.

145. J. Wu, Y. Xue, X. Yan, W. Yan, Q. Cheng, Y. Xie,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals on single-walled carbon nanotubes as a highly efficient oxygen-evolving catalyst, *Nano Res.* 5 (2012) 521.
146. M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594.
147. X. D. Jia, Y. F. Zhao, G. B. Chen, L. Shang, R. Shi, X. F. Kang, G. I. N. Waterhouse, L. Z. Wu, C. H. Tung, T. R. Zhang, Water Splitting:  $\text{Ni}_3\text{FeN}$  Nanoparticles Derived from Ultrathin  $\text{NiFe}$ -Layered Double Hydroxide Nanosheets: An Efficient Overall Water Splitting Electrocatalyst, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1502585.
148. J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Y. Sun, C. Somsen, M. Muhler, W. Schuhmann, Amorphous cobalt boride ( $\text{Co}_2\text{B}$ ) as a highly efficient nonprecious catalyst for electrochemical water splitting: oxygen and hydrogen evolution, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1502313.
149. H. Vrubel, X. Hu. Molybdenum boride and carbide catalyze hydrogen evolution in both acidic and basic solutions, *Angew. Chem., Int. Ed.* 51 (2012) 12875–12878.
150. L. Liao, S. Wang, J. Xiao, X. J. Bian, Y. H. Zhang, M. D. Scanlon, X. L. Hu, Y. Tang, B. H. Liu, H. H. Girault, A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 387–392.
151. X. Fan, Z. Peng, R. Ye, R. Q. Ye, H. Q. Zhou, X. Guo,  $\text{M}_3\text{C}$  (M: Fe, Co, Ni) Nanocrystals Encased in Graphene Nanoribbons: An Active and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions, *ACS Nano* 9 (2015) 7407–7418.
152. E. J. Popczun, J. R. McKone, A. Read, A. J. Biacchi, A. M. Wiltrout, N. S. Lewis, R. E. Schaak, Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 9267–9270.
153. X. Yang, A. Y. Lu, M. N. Zhu, M. N. Hedhili, S. Min, K. W. Huang, Y. Han, L. J. Li, CoP nanosheet assembly grown on carbon cloth: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen generation, *Nano Energy* 15 (2015) 634–641.



154. B. You, N. Jiang, M. L. Sheng, M. W. Bhushan, Y. J. Sun, Hierarchically porous urchin-like Ni<sub>2</sub>P superstructures supported on nickel foam as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *ACS Catal.* 6 (2015) 714–721.
155. M. Ledendecker, S. K. Calderón, C. Papp, H. P. Steinruck, M. Antonietti, M. Shalom, The Synthesis of Nanostructured Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> Films and their Use as a Noble Bifunctional Electrocatalyst for Full Water Splitting, *Angew. Chem., Int. Ed.* 54 (2015) 12361–12365.
156. E. J. Popczun, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis, R. E. Schaak, Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 5427–5430.
157. D. Merki, X. Hu, Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3878–3888.
158. Y. Hou, M. R. Lohe, J. Zhang, S. H. Liu, X. D. Zhuang, X. L. Feng, Vertically oriented cobalt selenide/NiFe layered-double-hydroxide nanosheets supported on exfoliated graphene foil: an efficient 3D electrode for overall water splitting, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 478–483.
159. X. K. Kong, X. C. Shen, C. L. Zhang, S. N. Oliaee, Z. M. Peng, Engineering active sites of two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets for improving hydrogen evolution, *Inorg. Chem. Front.* 3 (2016) 1376–1380.
160. C. Z. Zhu, D. Wen, S. Leubner, M. Oschatz, W. Liu, M. Holzschuh, F. Simon, S. Kaskel, A. Eychmüller, Nickel cobalt oxide hollow nanosponges as advanced electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *Chem. Commun.* 51 (2015) 7851–7854.
161. M. Q. Yu, Y. H. Li, S. Yang, P. F. Liu, L. F. Pan, L. Zhang, H. G. Yang, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-octahedrons on Ni foam as an efficient three-dimensional oxygen evolution electrocatalyst, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 14101–14104.
162. L. Xu, Q. Jiang, Z. Xiao, X. Y. Li, J. Huo, S. Y. Wang, L. M. Dai, Plasma-Engraved Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosheets with Oxygen Vacancies and High Surface Area for the Oxygen Evolution Reaction, *Angew. Chem., Int. Ed.* 55 (2016) 5277–5281.
163. D. Friebel, M. V. Louie, M. Bajdich, K. E. Sanwald, Y. Cai, A. M. Wise, M. J. Cheng, D. Sokaras, T. C. Weng, R. Alonso-Mori, R. C. Davis, J. R. Bargar, J. K. Nørskov,

A. Nilsson, A. T. Bell, Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1305–1313.

164. K. Jin, J. Park, J. Lee, K. D. Yang, G. K. Pradhan, U. Sim, D. Jeong, H. L. Jang, S. Park, D. Kim, N. E. Sung, S. H. Kim, S. Han, K. T. Nam, Hydrated manganese (II) phosphate ( $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) as a water oxidation catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7435–7443.

165. H. Kim, J. Park, I. Park, K. Jin, S. E. Jerng, S. H. Kim, K. T. Nam, K. Kang, Coordination tuning of cobalt phosphates towards efficient water oxidation catalyst, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8253.

166. Y. Y. Liu, H. T. Wang, D. C. Lin, C. Liu, P. C. Hsu, W. Liu, W. Chen, Y. Cui, Electrochemical tuning of olivine-type lithium transition-metal phosphates as efficient water oxidation catalysts, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1719–1724.

167. C. Wan, Y. N. Regmi and B. M. Leonard, Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) P. 6407.

168. B. F. Cao, G. M. Veith, J. C. Neuefeind, R. R. Adzic and P. G. Khalifah Mixed close-packed cobalt molybdenum nitrides as non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 19186.

169. A. Sivanantham, P. Ganesan, S. Shanmugam, Hierarchical  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  nanowire arrays supported on Ni foam: an efficient and durable bifunctional electrocatalyst for oxygen and hydrogen evolution reactions, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 4661–4672.

170. Y. J. Li, H. C. Zhang, M. Jiang, Y. Kuang, X. M. Sun, X. Duan, Ternary NiCoP nanosheet arrays: An excellent bifunctional catalyst for alkaline overall water splitting, *Nano Research* 9 (2016) 2251–2259.

171. C. D. Wang, J. Jiang, T. Ding, G. H. Chen, W. J. Xu, Q. Yang, C. Wang, J. Jiang, T. Ding, Monodisperse ternary NiCoP nanostructures as a bifunctional electrocatalyst for both hydrogen and oxygen evolution reactions with excellent performance, *Adv. Mater. Interfaces* 3 (2016) 1500454.

172. G. P. Gardner, Y. B. Go, D. M. Robinson, P. F. Smith, J. Hadermann, A. Abakumov, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, Structural requirements in lithium cobalt oxides for the catalytic oxidation of water, *Angew. Chem., Int. Ed.* 51 (2012) 1616.
173. J. Xu, J. B. Cui, C. Guo, Z. P. Zhao, R. Jiang, S. Y. Xu, Z. B. Zhuang, Y. Huang, L. Y. Wang, Y. D. Li, Ultrasmall  $\text{Cu}_7\text{S}_4@\text{MoS}_2$  Hetero-Nanoframes with Abundant Active Edge Sites for Ultrahigh Performance Hydrogen Evolution , *Angew. Chem., Int. Ed.* 55 (2016) 6502.
174. M. Tahir, N. Mahmood, X. X. Zhang, T. Mahmood, F. K. Butt, I. Aslam, M. Tanveer, F. Idrees, S. Khalid, I. Shakir, Y. M. Yan, J. J. Zou, C. B. Cao, Y. L. Hou, Bifunctional catalysts of  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{GCN}$  tubular nanostructured (TNS) hybrids for oxygen and hydrogen evolution reactions, *Nano Res.* 8 (2015) 3725.
175. A. L. Wang, J. Lin, H. Xu, Y. X. Tong, G. R. Li,  $\text{Ni}_2\text{P}-\text{CoP}$  hybrid nanosheet arrays supported on carbon cloth as an efficient flexible cathode for hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 16992–16999.
176. X. K. Kong, K. Xu, C. L. Zhang, J. Dai, S. N. Oliaee, L. Y. Li, X. C. Zeng, C. Z. Wuand, Z. M. Peng, Free-standing two-dimensional Ru nanosheets with high activity toward water splitting, *ACS Catal.* 6 (2016) 1487.
177. C. L. Zhang, B. W. Wang, X. C. Shen, J. W. Liu, X. K. Kong, S. S. C. Chuang, D. Yang, A. G. Dong, Z. M. Peng, A nitrogen-doped ordered mesoporous carbon/graphene framework as bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *Nano Energy* 30 (2016) 503.
178. F. E. Osterloh, Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2294–2320.
179. Z. S. Li, W. J. Luo, M. L. Zhang, J. Y. Feng, Z. G. Zou, Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook , *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 347–370.
180. H. Y. Su, Y. Gorlin, I. C. Man, F. Calle-Vallejo, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, Identifying active surface phases for metal oxide electrocatalysts: a study of manganese oxide bi-functional catalysts for oxygen reduction and water oxidation catalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 14010–14022.

181. M. Bajdich, M. Garcia-Mota, A. Vojvodic, J. K. Norskov, A. T. Bell, Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 13521–13530.
182. K. Sivula, R. Zboril, F. L. Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, M. Grätzel, Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7436–7444.
183. S. H. Shen, C. X. Kronawitter, J. G. Jiang, S. S. Mao, L. J. Guo, Surface tuning for promoted charge transfer in hematite nanorod arrays as water-splitting photoanodes, *Nano Res.* 5 (2012) 327–336.
184. S. Shen, S. A. Lindley, X. Chen, J. Z. Zhang, Hematite heterostructures for photoelectrochemical water splitting: rational materials design and charge carrier dynamics, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2744–2775.
185. T. Berger, D. Monllor-Satoca, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes, *ChemPhysChem.* 13, (2012) 2824–2875.
186. A. L. Li, Z. L. Wang, H. Yin, S. Y. Wang, P. L. Yan, B. K. Huang, X. L. Wang, R. G. Li, X. Zong, H. X. Han, C. Li, Understanding the anatase–rutile phase junction in charge separation and transfer in a TiO<sub>2</sub> electrode for photoelectrochemical water splitting, *Chem. Sci.* 7 (2016) 6076–6082.
187. Y. B. Liu, Q. F. Yao, X. J. Wu, T. K. Chen, Y. Ma, C. N. Ong, J. P. Xie, Gold nanocluster sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for visible-light driven photoelectrocatalytic removal of antibiotic tetracycline, *Nanoscale* 8 (2016) 10145–10151.
188. Y. B. Liu, B. X. Zhou, B. T. Xiong, J. Bai, L. H. Li, TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and TiO<sub>2</sub>-nanotube-array based dye-sensitized solar cell, *Chin. Sci. Bull.* 52 (2007) 1585–1589.
189. J. S. Su, X. J. Feng, J. D. Sloppy, L. J. Guo, C. A. Grimes, Vertically aligned WO<sub>3</sub> nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis and photoelectrochemical properties, *Nano Lett.* 11 (2010) 203–208.
190. S. C. Wang, H. J. Chen, G. P. Gao, T. Butburee, M. Q. Lyu, S. Thaweesak, J. H. Yun, A. J. Du, G. Liu, L. Z. Wang, Synergistic crystal facet engineering and structural

control of  $\text{WO}_3$  films exhibiting unprecedented photoelectrochemical performance, *Nano Energy* 24 (2016) 94–102.

191. M. Ma, K. Zhang, P. Li, M. S. Jung, M. J. Jeong, J. H. Park, Dual oxygen and tungsten vacancies on a  $\text{WO}_3$  photoanode for enhanced water oxidation, *Angew. Chem.* 128 (2016) 11998–12002.

192. A. Kudo, K. Omori, H. Kato, A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline  $\text{BiVO}_4$  powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11459–11467.

193. C. W. Kim, Y. S. Son, M. J. Kang, D. Y. Kim, Y. S. Kang, (040)-Crystal Facet Engineering of  $\text{BiVO}_4$  Plate Photoanodes for Solar Fuel Production, *Adv. Energy Mater.* (2016) 1501754.

194. T. W. Kim, K. S. Choi, Nanoporous  $\text{BiVO}_4$  photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting, *Science* 343 (2014) 1245026.

195. Y. B. Kuang, Q. X. Jia, H. Nishiyama, T. Yamada, A. Kudo, K. Domen, A Front-Illuminated Nanostructured Transparent  $\text{BiVO}_4$  Photoanode for > 2% Efficient Water Splitting, *Adv. Energy Mater.* (2016) 1501645.

196. Z. F. Huang, L. Pan, J. J. Zou, X. W. Zhang, L. Wang, Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress, *Nanoscale*, 6 (2014) 14044–14063.

197. Y. Park, K. J. McDonald, K. S. Choi, Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2321–2337.

198. W. J. Luo, Z. S. Yang, Z. S. Li, J. Y. Zhang, J. G. Liu, Z. Y. Zhao, Z. Q. Wang, S. C. Yan, T. Yu, Z. G. Zou, Solar hydrogen generation from seawater with a modified  $\text{BiVO}_4$  photoanode, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4046–4051.

199. M. F. Lichterman, M. R. Shaner, S. G. Handler, B. S. Brunschwig, H. B. Gray, N. S. Lewis, J. M. Spurgeon, Enhanced stability and activity for water oxidation in alkaline media with bismuth vanadate photoelectrodes modified with a cobalt oxide catalytic layer produced by atomic layer deposition, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 4188–4191.

200. Y. Liu, Y. H. Guo, L. T. Schelhas, M. T. Li, J. W. Ager III, Undoped and Ni-Doped  $\text{CoO}_x$  Surface Modification of Porous  $\text{BiVO}_4$  Photoelectrodes for Water Oxidation, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 23449–23457.
201. F. F. Abdi, R. van de Krol, Nature and light dependence of bulk recombination in Co-Pi-catalyzed  $\text{BiVO}_4$  photoanodes, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9398–9404.
202. D. E. Wang, R. G. Li, J. Zhu, J. Y. Shi, J. F. Han, X. Zong, C. Li, Photocatalytic water oxidation on  $\text{BiVO}_4$  with the electrocatalyst as an oxidation cocatalyst: essential relations between electrocatalyst and photocatalyst, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5082–5089.
203. C. M. Ding, J. Y. Shi, D. E. Wang, Z. J. Wang, N. Wang, G. J. Liu, F. Q. Xiong, C. Li, Visible light driven overall water splitting using cocatalyst/ $\text{BiVO}_4$  photoanode with minimized bias, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4589–4595.
204. S. K. Choi, W. Choi, H. Park, Solar water oxidation using nickel-borate coupled  $\text{BiVO}_4$  photoelectrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 6499–6507.
205. M. Cui, J. Yu, H. Lin, Y. Wu, L. Zhao, Y. He, In-situ preparation of Z-scheme  $\text{AgI/Bi}_5\text{O}_7\text{-I}$  hybrid and its excellent photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 387 (2016) 912–920.
206. Y. Wang, X. Bai, C. Pan, J. He, Y. Zhu, Enhancement of photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hybridized with graphite-like  $\text{C}_3\text{N}_4$ , *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11568.
207. Z. Dai, F. Qin, H. Zhao, J. Ding, Y. Liu, R. Chen, Crystal defect engineering of aurivillius  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  by Ce doping for increased reactive species production in photocatalysis, *ACS Catal.* 6 (2016) 3180–3192.
208. S. S. Gill, J. M. Herreros, A. Tsolakis, D. M. Turner, E. Millera, A. P. E. Yorkb, Filtered EGR—a step towards an improved  $\text{NO}_x$ /soot trade-off for DPF regeneration, *RSC Adv.* 2 (2012) 10400–10408.
209. X. Chang, G. Lu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, A high effective adsorbent of  $\text{NO}_x$ : Preparation, characterization and performance of Ca-beta zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 165 (2013) 113–120.

210. H. Zhang, F. Gu, Q. Liu, J. Gao, L. Jia, T. Zhu, Y. Chen, Z. Zhong, F. Su,  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  supported on a three-dimensional and networked SBA-15 monolith for  $\text{NO}_x$ -assisted soot combustion, *RSC Adv.* 4 (2014) 14879–14889.
211. D. M. Brown, M. R. Wilson, W. MacNee, V. Stone, K. Donaldson, Toxicol, Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: a role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines, *Appl. Pharmacol.* 175 (2001) 191–199.
212. P. H. Zhang, Y. M. Sui, G. J. Xiao, Y. N. Wang, C. Z. Wang, B. B. Liu, G. T. Zou, B. Zou, Facile fabrication of faceted copper nanocrystals with high catalytic activity for p-nitrophenol reduction, *J. Mater. Chem. A* 5 (2013) 1632–1638.
213. P. H. Zhang, Y. M. Sui, C. Wang, Y. N. Wang, G. L. Cui, C. Z. Wang, B. B. Liu, B. Zou, A one-step green route to synthesize copper nanocrystals and their applications in catalysis and surface enhanced Raman scattering, *Nanoscale*, 6 (2014) 5343–5350.
214. L. Wang, Y. Nemoto, Y. Yamauchi, Direct synthesis of spatially-controlled Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites with superior electrocatalytic activity, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 9674–9677.
215. G. Lu, S. Z. Li, Z. Guo, O. K. Farha, B. G. Hauser, X. Y. Qi, Y. Wang, X. Wang, S. Y. Han, X. G. Liu, J. S. DuChene, H. Zhang, Q. C. Zhang, X. D. Chen, J. Ma, S. C. J. Loo, W. D. Wei, Y. H. Yang, J. T. Hupp, F. W. Huo, Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation, *Nat. Chem.* 4 (2012) 310.
216. T. Hayashi, K. Yamasaki, Rhodium-catalyzed asymmetric 1, 4-addition and its related asymmetric reactions, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2829–2844.
217. F. Liu, J. Y. Lee, W. J. Zhou, Segmented Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/RuNi nanorods as model bifunctional catalysts for methanol oxidation, *Small* 2 (2006) 121–128.
218. A. M. Argo, J. F. Odzak, J. F. Goellner, F. S. Lai, F. S. Xiao, B. C. Gates Catalysis by oxide-supported clusters of iridium and rhodium: Hydrogenation of ethene, propene, and toluene, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2011) 1775–1786.



219. P. Hauwert, G. Maestri, J. W. Sprengers, M. Catellani, C. J. Elsevier, Transfer Semihydrogenation of Alkynes Catalyzed by a Zerovalent Palladium N-Heterocyclic Carbene Complex, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 3223–3226.
220. M. A. Mahmoud, C. E. Tabor, M. A. El-Sayed, Y. Ding, Z. L. Wang, A new catalytically active colloidal platinum nanocatalyst: the multiarmed nanostar single crystal, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4590–4591.
221. N. Tian, Z. Y. Zhou, N. F. Yu, L. Y. Wang, S. G. Sun, Direct electrodeposition of tetrahexahedral Pd nanocrystals with high-index facets and high catalytic activity for ethanol electrooxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7580–7581.
222. S. H. Joo, J. Y. Park, J. R. Renzas, D. R. Butcher, W. Huang, G. A. Somorjai, Size effect of ruthenium nanoparticles in catalytic carbon monoxide oxidation, *Nano Lett.* 10 (2010) 2709–2713.
223. W. S. Zhang, Y. Q. Huang, J. H. Wang, K. Liu, X. D. Wang, A. Q. Wang, T. Zhang IrFeOx/SiO<sub>2</sub>—A highly active catalyst for preferential CO oxidation in H<sub>2</sub>, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3065–3071.
224. M. Okumura, N. Masuyama, E. Konishi, S. Ichikawa, T. Akita, CO oxidation below room temperature over Ir/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition precipitation method, *J. Catal. Journal of Catalysis*, 208 (2002) 485–489.
225. S. H. Sun, G. X. Zhang, D. S. Geng, Y. G. Chen, R. Y. Li, M. Cai, X. L. Sun, A highly durable platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells: multiarmed starlike nanowire single crystal, *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2009) 422–426.
226. Y. Q. Zheng, J. Tao, H. Y. Liu, J. Zeng, T. Yu, Y. Y. Ma, C. Moran, L. J. Wu, Y. M. Zhu, J. Y. Liu, Y. N. Xia, Facile Synthesis of Gold Nanorice Enclosed by High-Index Facets and Its Application for CO Oxidation, *Small* 7 (2011) 2307–2312.
227. A. De Vooys, M. Koper, R. Van Santen, J. Van Veen, The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 506 (2001) 127–137.
228. J. Lin, B. T. Qiao, J. Y. Liu, Y. Q. Huang, A. Q. Wang, L. Li, W. S. Zhang, L. F. Allard, X. D. Wang, T. Zhang, Design of a Highly Active Ir/Fe(OH)<sub>x</sub> Catalyst:

Versatile Application of  $d$ -Group Metals for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2012) 2920–2924.

229. Y. Y. Cai, X. H. Li, Y. N. Zhang, X. Wei, K. X. Wang, J. S. Chen, Highly Efficient Dehydrogenation of Formic Acid over a Palladium Nanoparticle-Based Mott–Schottky Photocatalyst, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 11822–11825.

230. D. Kim, Y. W. Lee, S. B. Lee, S. W. Han, Convex polyhedral Au@Pd core–shell nanocrystals with high-index facets, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2012) 159–163.

231. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (2009) 60–103.

232. B. Zhao, R. J. Wang, X. X. Yang, Simultaneous catalytic removal of  $\text{NO}_x$  and diesel soot particulates over  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  perovskite oxide catalysts, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1029–1033.

233. P. Chen, U. Ibrahim, J. Wang, Experimental investigation of diesel and biodiesel post injections during active diesel particulate filter regenerations, *Fuel* 130 (2014) 286–295.

234. K. Ito, K. Kishikawa, A. Watajima, K. Ikeue, M. Machida, Soot combustion activity of  $\text{NO}_x$ -sorbing  $\text{Cs-MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2176–2180.

235. D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, Catalytic removal of  $\text{NO}_x$  and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides, *J. Catal.* 242 (2006) P. 38–47.

236. M. Zawadzki, W. Walerczyk, F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel catalyst for soot combustion with  $\text{NO}_x/\text{O}_2$ , *Catal. Commun.* 12 (2011) 1238–1241.

237. A. G. Konstandopoulos, J. H. Johnson, Wall-flow diesel particulate filters—their pressure drop and collection efficiency, *SAE Transactions* 890405 (1989) 625–647.

238. Q. Li, M. Meng, N. Tsubaki, X. G. Li, Z. Q. Li, Y. N. Xie, T. D. Hu, J. Zhang, Performance of K-promoted hydrotalcite-derived  $\text{CoMgAlO}$  catalysts used for soot combustion,  $\text{NO}_x$  storage and simultaneous soot– $\text{NO}_x$  removal, *Appl. Catal., B* 91 (2009) 406–415.

239. P. Stelmachowski, G. Maniak, A. Kotarba, Z. Sojka, Strong electronic promotion of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  towards  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition by surface alkali dopants, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1062–1065.
240. S. K. Megarajan, S. Rayalu, Y. Teraoka, N. Labhsetwar, High NO oxidation catalytic activity on non-noble metal based cobalt-ceria catalyst for diesel soot oxidation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 385 (2014) 112–118.
241. E. Cauda, S. Hernandez, D. Fino, G. Saracco, PM0.1 emissions during diesel trap regeneration, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5532–5537.
242. J. Chen, W. Shi, Sh. Yang, H. Arandiyana, J. Li, Distinguished Roles with Various Vanadium Loadings of  $\text{CoCr}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  ( $x = 0\text{--}0.20$ ) for Methane Combustion, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17400–17408.
243. A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, *Catal. Today* 83 (2003) 199–211.
244. M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann, Urea-SCR: a promising technique to reduce  $\text{NO}_x$  emissions from automotive diesel engines, *Catal. Today* 59 (2000) 335–345.
245. P. Forzatti Environmental catalysis for stationary applications, *Catal. Today* 62 (2000) 51–65.
246. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia over oxide catalysts: a review, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 1–36.
247. J.A. Dumesic, N.Y. Topsøe, H. Topsøe, Y. Chen, T. Slabiyak, Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania, *J. Catal.* 163 (1996) 409–417.
248. A.A. Shubin, O.B. Lapina, D. Courcot, Characterization by solid state  $^{51}\text{V}$  NMR spectroscopy, *Catal. Today* 56 (2000) 379–387.
249. W.Q. Xu, Y.B. Yu, C.B. Zhang, H. He, Selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$  over a Ce/ $\text{TiO}_2$  catalyst, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1453–1457.
250. L. Chen, J.H. Li, M.F. Ge, Promotional Effect of Ce-doped  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3/\text{TiO}_2$  with Low Vanadium Loadings for Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$ , *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21177–21184.

251. L. Chen, J.H. Li, M.F. Ge, R.H. Zhu, Enhanced activity of tungsten modified  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with ammonia, *Catal. Today* 153 (2010) 77–83.
252. M. Imanari, Y. Watanabe, Reduction of  $\text{NO}_x$  in combustion flue gases on tungsten based catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 7 (1981) 841–852.
253. G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, Characterization of tungsta-titania catalysts, *Langmuir* 8 (1992) 1744–1749.
254. J. Engweiler, J. Harf, A. Baiker,  $\text{WO}_x/\text{TiO}_2$  Catalysts Prepared by Grafting of Tungsten Alkoxides: Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of NO by  $\text{NH}_3$ , *J. Catal.* 159 (1996) 259–269.
255. L. Lietti, J. Svachula, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, F. Bregani, Surface and catalytic properties of Vanadia-Titania and Tungsta-Titania systems in the Selective Catalytic Reduction of nitrogen oxides, *Catal. Today* 17 (1993) 131–140.
256. M. Kobayashi, K. Miyoshi,  $\text{WO}_3\text{--TiO}_2$  monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by  $\text{NH}_3$ : Influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability, *Appl. Catal. B* 72 (2007) 253–261.
257. H.M. Yang, R.R. Shi, K. Zhang, Y.H. Hu, A.D. Tang, X.W. Li, Synthesis of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposites via sol–gel method, *J. Alloys Compd.* 398 (2005) 200–202.
258. O. Kröcher, M. Elsener, Chemical deactivation of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{--TiO}_2$  SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution: I. Catalytic studies, *Appl. Catal. B* 77 (2008) 215–227.
259. L. Chen, J. Li, M. Ge, The poisoning effect of alkali metals doping over nano  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{--TiO}_2$  catalysts on selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$ , *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 531–537.
260. D. Nicosia, I. Czekaj, O. Kröcher, Chemical deactivation of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{--TiO}_2$  SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution: Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals, *Appl. Catal. B* 77 (2008) 228–236.

261. L. Lisi, G. Lasorella, S. Malloggi, G. Russo, Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts, *Applied Catalysis B* 50 (2004) 251–258.
262. F. Tang, B. Xu, H. Shi, J. Qiu, Y. Fan, The poisoning effect of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions doped on the  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalysts for selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$ , *Applied Catalysis B* 94 (2010) 71–76.
263. V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.J. Eisler, M.G. Bawendi, Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots, *Science* 290 (2000) 314.
264. L. Yu, H. Song, Z. Liu, L. Yang, S. Lu, Fabrication and photoluminescent characteristics of  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanowires, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 303–308.
265. A. Konrad, U. Herr, R. Tidecks, F. Kummer, K. Samwer, Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 3516–3523.
266. M. Haase, H. Schafer, Upconverting nanoparticles, *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 5808–5829.
267. F. Wang, X. G. Liu, Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 976–989.
268. E. M. Chan Combinatorial approaches for developing upconverting nanomaterials: high-throughput screening, modeling, and applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1653.
269. Y. L. Dai, H. H. Xiao, J. H. Liu, Q. G. Yuan, P. Ma, D. M. Yang, C. X. Li, Z. Y. Cheng, Z. Y. Hou, P. P. Yang, J. Lin, In Vivo Multimodality Imaging and Cancer Therapy by Near-Infrared Light-Triggered trans-Platinum Pro-Drug-Conjugated Upconversion Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 18920–18929.
270. Y. Liu, M. Chen, T. Y. Cao, Y. Sun, C. Y. Li, Q. Liu, T. S. Yang, L. M. Yao, W. Feng, F. Y. Li, Cyanine-Modified Nanosystem for in Vivo Upconversion Luminescence Bioimaging of Methylmercury, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 9869–9876.

271. Q. Ju, D. T. Tu, Y. S. Liu, R. F. Li, Z. Chen, X. Y. Chen, Amine-Functionalized Lanthanide-Doped KGdF<sub>4</sub> Nanocrystals as Potential Optical/Magnetic Multimodal Bioprobes, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1323–1330.
272. J. H. Zhang, Z. D. Hao, J. Li, X. Zhang, Y. S. Luo, G. H. Pan, Observation of efficient population of the red-emitting state from the green state by non-multiphonon relaxation in the Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> system, *Light: Sci. Appl.* 4 (2015) e239.
273. A. Bednarkiewicz, M. Nyk, M. Samoc, W. Strek, Up-conversion FRET from Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:NaYF<sub>4</sub> Nanophosphor to CdSe Quantum Dots, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 17535–17541.
274. L. Q. Xiong, Z. G. Chen, Q. W. Tian, T. Y. Cao, C. J. Xu, F. Y. Li, High contrast upconversion luminescence targeted imaging in vivo using peptide-labeled nanophosphors, *Anal. Chem.* 81 (2009) 8687–8694.
275. M. Nyk, R. Kumar, T. Y. Ohulchanskyy, E. J. Bergey, P. N. Prasad, High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> Doped Fluoride Nanophosphors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3834.
276. M. X. Yu, F. Y. Li, Z. G. Chen, H. Hu, C. Zhan, H. Yang, C. H. Huang, Laser scanning up-conversion luminescence microscopy for imaging cells labeled with rare-earth nanophosphors, *Anal. Chem.* 81 (2009) 930–935.
277. J. Wang, H. W. Song, W. Xu, B. Dong, S. Xu, B. T. Chen, W. Yu, S. Zhang, Phase transition, size control and color tuning of NaREF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> (RE= Y, Lu) nanocrystals, *Nanoscale* 5 (2013) 3412–3420.
278. Y. Zhang, X. J. Li, Z. Y. Hou, J. Lin, Monodisperse lanthanide oxyfluorides LnOF (Ln = Y, La, Pr–Tm): morphology controlled synthesis, up-conversion luminescence and in vitro cell imaging, *Nanoscale* 6 (2014) 6763–6771.
279. Q. P. Lu, Y. B. Hou, A. W. Tang, H. H. Wu, F. Teng, Upconversion multicolor tuning: Red to green emission from Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er, Yb nanoparticles by calcinations, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 233103.

280. Y. Zhou, X. H. He, B. Yan, Self-assembled  $\text{RE}_2(\text{MO}_4)_3: \text{Ln}^{3+}$  (RE= Y, La, Gd, Lu; M= W, Mo; Ln= Yb/Er, Yb/Tm) hierarchical microcrystals: Hydrothermal synthesis and up-conversion luminescence, *Opt. Mater.* 36 (2014) 602–607.
281. X. J. Xie, N. Y. Gao, R. R. Deng, Q. Sun, Q. H. Xu, X. G. Liu, Mechanistic Investigation of Photon Upconversion in  $\text{Nd}^{3+}$ -Sensitized Core–Shell Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 12608–12611.
282. F. Zhang, D. Y. Zhao, Fabrication of ordered magnetite-doped rare earth fluoride nanotube arrays by nanocrystal self-assembly, *Nano Res.* 2 (2009) 292–305.
283. E. Yablonovitch, Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2059.
284. S. John Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices, *Rev. Lett.* 58 (1987) 2486–2489.
285. D. L. R. Richard, S. Chir, On the threshold of success, *Nature* 408 (2000) 653–655.
286. Y. Chassagneux, R. Colombelli, W. Maineult, S. Barbieri, H. E. Beere, D. A. Ritchie, S. P. Khanna, E. H. Linfield, A. G. Davies, Electrically pumped photonic-crystal terahertz lasers controlled by boundary conditions, 457 (2009) 174–178.
287. K. Kompe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Moller, M. Haase, Green-Emitting  $\text{CePO}_4:\text{Tb}/\text{LaPO}_4$  Core–Shell Nanoparticles with 70 Photoluminescence Quantum Yield, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 5513–5516.
288. Y. S. Liu, D. T. Tu, H. M. Zhu, E. Ma, X. Y. Chen, Lanthanide-doped luminescent nano-bioprobes: from fundamentals to biodetection, *Nanoscale*, 5 (2013) 1369–1384.
289. C. S. Huang, S. George, M. Lu, V. Chaudhery, R. Tan, R. C. Zangar, B. T. Cunningham, Application of photonic crystal enhanced fluorescence to cancer biomarker microarrays, *Anal. Chem.* 83 (2011) 1425–1430.
290. E. Bovero, F. C. van Vegge, Wavelength redistribution and color purification action of a photonic crystal, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 15374–15380.



291. Q. Liu, H. W. Song, W. Wang, X. Bai, Y. Wang, B. Dong, L. Xu, W. Han, Observation of Lamb shift and modified spontaneous emission dynamics in the  $\text{YBO}_3\text{:Eu}^{3+}$  inverse opal, *Opt. Lett.* 35 (2010) 2898–2990.
292. Y. S. Zhu, W. Xu, H. Z. Zhang, W. Wang, S. Xu, H. W. Song, Inhibited long-scale energy transfer in dysprosium doped yttrium vanadate inverse opal, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 2297–2302.
293. Y. S. Zhu, W. Xu, H. Z. Zhang, S. Xu, Y. F. Wang, Q. L. Dai, B. Dong, L. Xu, H. W. Song, Inhibited local thermal effect in upconversion luminescence of  $\text{YVO}_4\text{:Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  inverse opals, *Opt. Express* 20 (2012) 29673–29678.
294. F. Zhang, Y. H. Deng, Y. F. Shi, R. Y. Zhang, D. Y. Zhao, Photoluminescence modification in upconversion rare-earth fluoride nanocrystal array constructed photonic crystals, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3895–3900.
295. Z. X. Li, L. L. Li, H. P. Zhou, Q. Yuan, C. Chen, L. D. Sun, C. H. Yan, Colour modification action of an upconversion photonic crystal, *Chem. Commun.* 43 (2009) 6616–6618.
296. A. J. Nozik Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52 (2001) 193–231.
297. H. Y. Wang, C. M. Donegá, A. Meijerink, M. Glasbeek, Ultrafast exciton dynamics in CdSe quantum dots studied from bleaching recovery and fluorescence transients, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 733–737.
298. R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. R. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots, *Nano Lett.* 5 (2006) 865–871.
299. D. Oron, M. Kazes, U. Banin, Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor quantum dots, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 035330-1–035330-7.
300. P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. D. Zhang, E. Hu, A. Imamoglu, A quantum dot single-photon turnstile device, *Science* 290 (2000) 2282–2284.

301. I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, A. P. Alivisatos, Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution, *Science* 310 (2005) 462–465.
302. M. Bruchez, Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science* 281 (1998) 2013–2015.
303. A. M. Smith, A. M. Mohs, S. Nie, Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain, *Nature Nanotechnol.* 4 (2009) P. 56–63.
304. C. Lin, Y. L. Zhen, A. Z. Li, Study of AlGaAsSb/InGaAsSb strained quantum well grown by molecular beam epitaxy on GaSb(100), *Mater. Sci. Eng. B* 75 (2000) 170–173.
305. K. Ohdaira, H. Murata, S. Koh, M. Baba, H. Akiyama, R. Ito, Y. Shiraki, Control of type-I and type-II band alignments in AlInAs/AlGaAs self-assembled quantum dots by changing AlGaAs compositions, *Phys. E* 21 (2004) 308–311.
306. H. Grüning, P. J. Klar, W. Heimbrod, S. Nau, B. Kunert, K. Volz, W. Stolz, G. Weiser, Evidence for a type I to type II transition in (Ga, In)(N, As)/Ga(N, As) quantum well structures, *Phys. E* 21 (2004) 666–670.
307. C. Schlichenmaier, H. Grüning, A. Thränhardt, P. J. Klar, B. Kunert, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrod, T. Meier, S. W. Koch, J. Hader, J. V. Moloney, Type I-type II transition in InGaAs–GaNAs heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 081903-1–081903-3.
308. K. Hantke, J. D. Heber, C. Schlichenmaier, A. Thränhardt, T. Meier, B. Kunert, K. Volz, W. Stolz, S. W. Koch, W. W. Rühle, Timeresolved photoluminescence of type-I and type-II (GaIn)As/Ga(NAs) heterostructures, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 165320-1–165320-9.
309. Z. T. Deng, O. Schulz, S. Lin, B. Q. Ding, X. W. Liu, X. X. Wei, R. Ros, H. Yan, Y. Liu, Aqueous synthesis of zinc blende CdTe/CdS magic-core/thick-shell tetrahedral-shaped nanocrystals with emission tunable to near-infrared, *J. Amer. Chem. Soc.* 132 (2010) 5592–5593.
310. T. D. Krauss, J. J. Peterson, Bright future for fluorescence blinking in semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 1377–1382.

311. D. W. Niles, H. Höchst, offsets and interfacial properties of cubic CdS grown by molecular-beam epitaxy on CdTe(110), *Phys. Rev. B* 41 (1990) 12710–12719.
312. Z. Y. Gu, L. Zou, Z. Fang, W. H. Zhu, X. H. Zhong, One-pot synthesis of highly luminescent CdTe/CdS core/shell nanocrystals in aqueous phase, *Nanotechnology* 19 (2008) 135604-1–135604- 7.
313. D. Dorfs, T. Franzl, R. Osovsky, M. Brumer, E. Lifshitz, T. A. Klar, A. Eychmuller, Type-I and type-II nanoscale heterostructures based on CdTe nanocrystals: A comparative study, *Small* 4 (2008) 1148–1152.
314. S. H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1304–1311.
315. Q. H. Zeng, X. G. Kong, Y. J. Sun, Y. L. Zhang, L. P. Tu, J. L. Zhao, H. Zhang, Synthesis and optical properties of type II CdTe/CdS core/shell quantum dots in aqueous solution via successive ion layer adsorption and reaction, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8587–8593.
316. O. Schöps, N. Le Thomas, U. Woggon, M. V. Artemyev, Recombination dynamics of CdTe/CdS core-shell nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2074–2079.
317. S. Rawalekar, S. Kaniyankandy, S. Verma, H. N. Ghosh, Ultrafast charge carrier relaxation and charge transfer dynamics of CdTe/CdS core-shell quantum dots as studied by femtosecond transient absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1460–1466.
318. Y. Nonoguchi, T. Nakashima, T. Kawai, Tuning band offsets of core/shell CdS/CdTe nanocrystals, *Small* 5 (2009) 2403–2406.
319. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science* 295 (2002) 2425–2427.
320. Y. Zhou, M. Eck, M. Krüger, Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1851–1864.
321. W. U. Huynh, X. Peng, A. P. Alivisatos, CdSe nanocrystal rods/poly (3-hexylthiophene) composite photovoltaic devices, *Adv. Mater.* 11 (1999) 923–927.

322. S. Gunes, N. S. Sariciftci, Hybrid solar cells, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 581–588.
323. B. Holger, Elementary processes and limiting factors in hybrid polymer/nanoparticle solar cells, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1682–1694.
324. F. Gao, S. Q. Ren, J. P. Wang, The renaissance of hybrid solar cells: progresses, challenges, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2020–2040.
325. H. C. Leventis, S. P. King, A. Sudlow, M. S. Hill, K. C. Molloy, S. A. Haque, Nanostructured Hybrid Polymer-Inorganic Solar Cell Active Layers Formed by Controllable in Situ Growth of Semiconducting Sulfide Networks, *Nano Lett.* 10 (2010) 1253–1258.
326. M. He, F. Qiu, Z. Q. Lin Toward High-Performance Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells: Bringing Conjugated Polymers and Inorganic Nanocrystals in Close Contact, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1788–1796.
327. R. J. Zhou, R. Stalder, D. P. Xie, W. R. Cao, Y. Zheng, Y. X. Yang, M. Plaisant, P. H. Holloway, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, J. G. Xue, Enhancing the Efficiency of Solution-Processed Polymer:Colloidal Nanocrystal Hybrid Photovoltaic Cells Using Ethanedithiol Treatment, *ACS Nano* 7 (2013) 4846–4854.
328. W. F. Fu, Y. Shi, W. M. Qiu, L. Wang, Y. X. Nan, M. M. Shi, H. Y. Li, H. Z. Chen, High efficiency hybrid solar cells using post-deposition ligand exchange by monothiols, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 12094–12098.
329. N. C. Greenham, X. G. Peng, A. P. Alivisatos, Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 17628–17637.
330. A. A. Lutich, G. X. Jiang, A. S. Susa, A. L. Rogach, F. D. Stefani, J. Feldmann, Energy Transfer versus Charge Separation in Type-II Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites, *Nano Lett.* 9 (2009) 2636–2640.
331. J. Albero, E. Martínez-Ferrero, J. Ajuria, C. Waldauf, R. Pacios, E. Palomares, Photo-induced electron recombination dynamics in CdSe/P3HT hybrid heterojunctions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9644–9647.

332. S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley, G. Rumbles, Photovoltaic Devices with a Low Band Gap Polymer and CdSe Nanostructures Exceeding 3% Efficiency, *Nano Lett.* 10 (2010) 239–242.
333. Y. F. Zhou, M. Eck, C. Veit, B. Zimmermann, F. Rauscher, P. Niyamakom, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, M. Krüger, Efficiency enhancement for bulk-heterojunction hybrid solar cells based on acid treated CdSe quantum dots and low bandgap polymer PCPDTBT, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1232–1237.
334. S. Q. Ren, L. Y. Chang, S. K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulovi, M. Bawendi, S. Gradecak, Inorganic–Organic Hybrid Solar Cell: Bridging Quantum Dots to Conjugated Polymer Nanowires, *Nano Lett.* 11 (2011) 3998–4002.
335. Y. Wu, G. Q. Zhang, Performance Enhancement of Hybrid Solar Cells Through Chemical Vapor Annealing, *Nano Lett.* 10 (2010) 1628–1631.
336. A. Moulé, L. L. Chang, C. Thambidurai, R. Vidu, P. Stroeve, Hybrid solar cells: basic principles and the role of ligands, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 2351–2368.
337. K. M. Noone, S. Subramaniyan, Q. F. Zhang, G. Z. Cao, S. A. Jenekhe, D. S. Ginger, Photoinduced Charge Transfer and Polaron Dynamics in Polymer and Hybrid Photovoltaic Thin Films: Organic vs Inorganic Acceptors, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24403–24410.
338. N. Radychev, I. Lokteva, F. Witt, J. Kolny-Olesiak, H. Borchert, J. Parisi, Physical Origin of the Impact of Different Nanocrystal Surface Modifications on the Performance of CdSe/P3HT Hybrid Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14111–14122.
339. Z. X. Fan, H. Zhang, W. L. Yu, Z. Y. Xing, H. T. Wei, Q. F. Dong, W. J. Tian, B. Yang, Aqueous-Solution-Processed Hybrid Solar Cells from Poly(1,4-naphthalenevinylene) and CdTe Nanocrystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 2011, 2919–2923.
340. H. T. Wei, H. Zhang, H. Z. Sun, B. Yang, Preparation of polymer–nanocrystals hybrid solar cells through aqueous approaches, *Nano Today* 7 (2012) 316–326.

341. Z. L. Chen, H. Zhang, Z. Y. Xing, J. D. Hou, J. Li, H. T. Wei, W. J. Tian, B. Yang, Aqueous-solution-processed hybrid solar cells with good thermal and morphological stability, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 109 (2013) 254–261.
342. W. L. Yu, H. Zhang, H. R. Tian, H. T. Wei, W. X. Liu, J. Zhu, J. H. Zhang, B. Yang, Aqueous-Solution-Processed Hybrid Solar Cells from Poly(1,4-naphthalenevinylene) and CdTe Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1322–1328.
343. H. T. Wei, H. Zhang, H. Z. Sun, W. L. Yu, Z. L. Chen, L. Y. Cui, W. J. Tian, B. Yang, Aqueous-solution-processed PPV–Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te hybrid solar cells with a significant near-infrared contribution, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17827–17832.
344. W. L. Yu, H. Zhang, Z. X. Fan, J. H. Zhang, H. T. Wei, D. Zhou, B. Xu, F. H. Li, W. J. Tian, B. Yang, Efficient polymer/nanocrystal hybrid solar cells fabricated from aqueous materials, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2831–28834.
345. Z. L. Chen, H. Zhang, X. H. Du, X. Cheng, X. G. Chen, Y. Y. Jiang, B. Yang, From planar-heterojunction to n-i structure: an efficient strategy to improve short-circuit current and power conversion efficiency of aqueous-solution-processed hybrid solar cells, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1597–1603.
346. M. García-Mota, A. Vojvodic, H. Metiu, I. C. Man, H. Y. Su, Tailoring the Activity for Oxygen Evolution Electrocatalysis on Rutile TiO<sub>2</sub> (110) by Transition-Metal Substitution, *ChemCatChem* 3 (2011) 1607–1611.
347. Á. Valdés, Z.-W. Qu, G.-J. Kroes, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, Oxidation and Photo-Oxidation of Water on TiO<sub>2</sub> Surface, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 9872–9879.
348. I. C. Man, H. Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces, *ChemCatChem* 3 (2011) 1159–1165.
349. M. Armbrüster, H. Borrmann, M. Wedel, Y. Prots, R. Giedigkeit, P. Gille, Refinement of the crystal structure of palladium gallium (1:1), PdGa, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* (225) 2010 617–618.
350. G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.

351. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
352. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15–50.
353. D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
354. Y. Zhu, J. Ren, X. Yang, G. Chang, Y. Bu, G. Wei, W. Han, D. Yang, Interface engineering of 3D BiVO<sub>4</sub>/Fe-based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 9952–9959.
355. B. Delley, From molecules to solids with the DMol approach, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7756–7764.
356. A. Joshi, A. Rammohan, Y. Jiang, S. Ogunwumi, Density functional theory (DFT) study of the interaction of ammonia with pure and tungsten-doped ceria, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 912 (2009) 73–81.
357. K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes, *J. Catal.* 229 (2005) 206–212.
358. Y. Peng, J. Li, L. Chen, J. Chen, J. Han, H. Zhang, W. Han, Alkali metal poisoning of a CeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub> catalyst used in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: An experimental and theoretical study, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 2864–2869.
359. X. Liu, X. Dai, G. Wei, Y. Xi, M. Pang, V. Izotov, N. Klyui, D. Havrykov, Y. Ji, Q. Guo, W. Han, Experimental and theoretical studies of nonlinear dependence of the internal resistance and electrode thickness for high performance supercapacitor, *Sci. Rep.* 7 (2017) 45934.
360. X. Zhao, G. Wei, Y. Zhu, Y. Xi, M. Pang, J. Li, Y. Yang, Q. Guo, W. Han, Doped-polyaniline mesoporous prepared by a fast hybrid oxidation polymerization treatment: A promising supercapacitor electrode material, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 9 (2017) 508–514.



361. T. Yang, Y. Xi, Y. Zhu, J. Li, X. Pan, V. Yu. Izotov, Q. Guo, W. Han, Black aspergillus-derived highly porous carbon fibers for capacitive applications, *J. Mater.Sci.: Mater. Electron.* (2017) 17592–17600.
362. Y. Yang, Y. Xi, J. Li, G. Wei, N.I. Klyui, W. Han, Flexible supercapacitors based on polyaniline arrays coated graphene aerogel electrodes, *Nanoscale Research Letters* 12 (2017) 394–402.
363. L. Li, Z. Lou, W. Han, D. Chen, K. Jiang, G. Shen, Highly stretchable micro-supercapacitor arrays with hybrid MWCNT/PANI electrodes, *Adv. Mater. Technol.* 2 (2017) 1600282.
364. L. Li, C. Fu, Z. Lou, S. Chen, W. Han, K. Jiang, D. Chen, G. Shen, Flexible planar concentric circular micro-supercapacitor arrays for wearable gas sensing application, *Nano Energy* 41 (2017) 261–268.
365. A. Burke, Ultracapacitor technologies and application in hybrid and electric vehicles, *Int. J. Energ. Res.* 34 (2010) 133–151.
366. D. H. Everett, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 577–638.
367. J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory, *Angew. Chem. Int. Edit.* 47 (2008) 3392–3395.
368. M. Zuleta, M. Bursell, P. Bjornbom, A. Lundblad, Determination of the effective diffusion coefficient of nanoporous carbon by means of a single particle microelectrode technique, *J. Electroanal. Electr. Chem.* 549 (2003) 101–108.
369. X. Zhou, H. Li, J. Yang, Biomass-derived activated carbon materials with plentiful heteroatoms for high-performance electrochemical capacitor electrodes, *J. Energy Chem.* 25 (2016) 35–40.
370. W. Xu, B. Mu, A. Wang, Facile fabrication of well-defined microtubular carbonized kapok fiber/NiO composites as electrode material for supercapacitor, *Electrochim. Acta* 194 (2016) 84–94.

371. S. Feng, W. Li, J. Wang, Y. Song, A. A. Elzatahry, Yongyao Xia, D. Zhao, Hydrothermal synthesis of ordered mesoporous carbons from a biomass-derived precursor for electrochemical capacitors, *Nanoscale* 6 (2014) 14657–14661.
372. Y. Gong, Z. Wei, J. Wang, P. Zhang, H. Li, Y. Wang, Design and fabrication of hierarchically porous carbon with a template-free method, *Sci. Rep.* 4 (2014) 6349.
373. X. Wu, W. Xing, J. Florek, J. Zhou, G. Wang, S. Zhuo, Q. Xue, Z. Yan, F. Kleitz, On the origin of the high capacitance of carbon derived from seaweed with an apparently low surface area, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18998–19004.
374. J. Huang, J. Wang, C. Wang, H. Zhang, C. Lu, J. Wang, Hierarchical porous graphene carbon-based supercapacitors, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2107–2113.
375. J. Deng, T. Xiong, F. Xu, M. Li, C. Han, Y. Gong, H. Wang, Y. Wang, Inspired by bread leavening: one-pot synthesis of hierarchically porous carbon for supercapacitors, *Green Chem.* 17 (2015) 4053–4060.
376. H. Feng, H. Hu, H. Dong, Y. Xiao, Y. Cai, B. Lei, Y. Liu, M. Zheng, Hierarchical structured carbon derived from bagasse wastes: a simple and efficient synthesis route and its improved electrochemical properties for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources* 302 (2016) 164–173.
377. A. Jain, R. Balasubramanian, M. P. Srinivasan, Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: a review, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 789–805.
378. L. Deng, R. J. Young, I. A. Kinloch, A. M. Abdelkader, S. M. Holmes, D. A. De Haro-Del Rio, S. J. Eichhorn, Supercapacitance from cellulose and carbon nanotube nanocomposite fibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 9983–9990.
379. L. Sun, C. Tian, M. Li, X. Meng, L. Wang, R. Wang, J. Yin, H. Fu, From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 6462–6479.
380. H. Belabed, A. Abdi, Z. Benabdelghani, G. Rekhila, A. Etxeberria, M. Trari, Photoelectrochemical properties of doped polyaniline: Application to hydrogen photoproduction, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 6593–6599.

381. Y. Z. Zhang, Y. Wang, Y. L. Xie, T. Cheng, W. Y. Lai, H. Pang, W. Huang, Porous hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with rhombic dodecahedral structures for high-performance supercapacitors, *Nanoscale* 6 (2014) 14354–14359.
382. S. B. Kulkarni, U. M. Patil, I. Shackery, J. S. Sohn, S. Lee, B. Park, S. C. Jun, High-performance supercapacitor electrode based on a polyaniline nanofibers/3D graphene framework as an efficient charge transporter, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 4989–4998.
383. A. J. Roberts, R. C. T. Slade, Performance loss of aqueous  $\text{MnO}_2$ /carbon supercapacitors at elevated temperature: cycling vs. storage, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 14140–14146.
384. Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, Self-Assembled Graphene Hydrogel *via* a One-Step Hydrothermal Process, *ACS Nano* 4 (2010) 4324–4330.
385. Y. Zhao, H. Bai, Y. Hu, Y. Li, L. Qu, S. Zhang, Electrochemical deposition of polyaniline nanosheets mediated by sulfonated polyaniline functionalized graphenes, *J Mater Chem.* 21 (2011) 13978–1398.
386. A. Sumboja, X. Wang, J. Yan, P.S. Lee Nanoarchitected current collector for high rate capability of polyaniline based supercapacitor electrode, *Electrochem Acta* 65 (2012) 190–195.
387. T. Wang, L. Wang, D. Wu, W. Xia, H. Zhao, D. Jia, Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene hydrogels using amino acids with different acidities as doping agents, *J Mater Chem A* – 22 (2014) 8352–8361.
388. L. Wang, Q. Yao, H. Bi, F. Huang, Q. Wang, L. Chen, PANI/grapheme nanocomposite films with high thermoelectric properties by enhanced molecular ordering, *J Mater Chem A* 13 (2015) 7086–7092.
389. Z. Gao, W. Yang, J. Wang, H. Yan, Y. Yao, J. Ma, Electrochemical synthesis of layer-by-layer reduced graphene oxide sheets/polyaniline nanofibers composite and its electrochemical performance, *Electrochim. Acta* 91 (2013) 185–194.
390. X-M. Feng, R-M. Li, Y-W. Ma, R-F. Chen, N-E. Shi, Q-L. Fan, One-Step Electrochemical Synthesis of Graphene/Polyaniline Composite Film and Its Applications, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2015) 2989–2996.

391. H-P. Cong, X-C. Ren, P. Wang, S-H. Yu Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor, *Energy Environ Sci* 6 (2013) 1185–1191.
392. Y. Meng, K. Wang, Y. Zhang, Z. Wei, Hierarchical Porous Graphene/Polyaniline Composite Film with Superior Rate Performance for Flexible Supercapacitors, *Adv Mater.* 48 (2013) 6985–6990.
393. J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. J. Fan, W. Z. Qian, M. L. Zhang, Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance, *Carbon* 48 (2010) 487–493.
394. Y. Yin, C. Liu, S. Fan, A new type of secondary hybrid battery showing excellent performances, *Nano Energy* 12 (2015) 486–493.
395. J. Zhao, Y. Su, Z. Yang, L. Wei, Y. Wang, Y. Zhang, Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties, *Carbon* 58 (2013) 92–98.
396. S. Gu, Z. Lou, L. Li, Z. Chen, X. Ma, G. Shen, Fabrication of flexible reduced graphene oxide/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow nanospheres based on-chip micro-supercapacitors for integrated photodetecting applications, *Nano Res.* 9 (2015) 424–434.
397. L. Cao, S. Yang, W. Gao, Z. Liu, Y. Gong, L. Ma, G. Shi, S. Lei, Y. Zhang, S. Zhang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Direct laser-patterned micro-supercapacitors from paintable MoS<sub>2</sub> films, *Small* 9 (2013) 2905–2910.
398. Y. Xiao, L. Huang, Q. Zhang, S. Xu, Q. Chen, W. Shi, Gravure printing of hybrid MoS<sub>2</sub>@S-rGO interdigitated electrodes for flexible microsupercapacitors, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 013906.
399. M. Beidaghi, C. Wang, Micro-Supercapacitors Based on Interdigital Electrodes of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotube Composites with Ultrahigh Power Handling Performance, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 4501–4510.
400. K. Wang, Q. Meng, Y. Zhang, Z. Wei, M. Miao, High-Performance Two-Ply Yarn Supercapacitors Based on Carbon Nanotubes and Polyaniline Nanowire Arrays, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1494–1498.

401. J. Ren, W. Bai, G. Guan, Y. Zhang, H. Peng, Flexible and Weaveable Capacitor Wire Based on a Carbon Nanocomposite Fiber, *Adv. Mater.* 25 (2013) 5965–5970.
402. L. Li, Z. Lou, W. Han, G. Shen, Flexible in-plane microsupercapacitors with electrospun  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanofibers for portable sensing applications, *Nanoscale* 8 (2016) 14986–14991.
403. J. Yun, D. Kim, G. Lee, J. S. Ha, All-solid-state flexible micro-supercapacitor arrays with patterned graphene/MWNT electrodes, *Carbon* 79 (2014) 156–164.
404. Y. S. Moon, D. Kim, G. Lee, S. Y. Hong, K. K. Kim, S. M. Park, J. S. Ha Fabrication of flexible micro-supercapacitor array with patterned graphene foam/MWNT-COOH/ $\text{MnO}_x$  electrodes and its application, *Carbon* 81 (2015) P. 29–37.
405. D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Anal. Chim. Acta* 475 (2003) 1–15.
406. Y. Zhang, J.J. Kim, D. Chen, H.L. Tuller, G.C. Rutledge, Electrospun polyaniline fibers as highly sensitive room temperature chemiresistive sensors for ammonia and nitrogen dioxide gases, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4005–4014.
407. C. Wang, X. B. Cui, J. Y. Liu, X. Zhou, X. Y. Cheng, P. Sun, X. L. Hu, X. W. Li, J. Zheng, G. Y. Lu, Design of Superior Ethanol Gas Sensor Based on Al-Doped NiO Nanorod-Flowers, *ACS Sens.* 1 (2016) 131–136.
408. J. Tan, J. Chen, K. Liu, X. Huang, Synthesis of porous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  microrods via in situ decomposition of  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  precursor for ultra-fast responding and recovering ethanol gas sensor, *Sens. Actuat. B-Chem.* 230 (2016) 46–53.
409. Z. Q. Zheng, J. D. Yao, B. Wang, G. W. Yang, Light-controlling, flexible and transparent ethanol gas sensor based on ZnO nanoparticles for wearable devices, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11070.
410. C. Shao, Y. Chang, Y. Long, High performance of nanostructured ZnO film gas sensor at room temperature, *Sens. Actuat. B-Chem.* 204 (2014) 666–672.
411. T. Hu, M. Hu, Z. Li, H. Zhang, C. Zhang, J. Wang, X. Wang, Interlayer coupling in two-dimensional titanium carbide MXenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 20256–20260.

412. M. Hu, Z. Li, H. Zhang, T. Hu, C. Zhang, Z. Wu, X. Wang, Self-assembled  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene film with high gravimetric capacitance, *Chem. Commun.* 51 (2015) 13531–13533.
413. O. Mashtalir, M. Naguib, V. N. Mochalin, Y. Dall'Agnese, M. Heon, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1716.
414. F. Chang, C. Li, J. Yang, H. Tang, M. Xue, Synthesis of a new graphene-like transition metal carbide by de-intercalating  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , *Mater. Lett.* 109 (2013) 295–298.
415. Y. Ya, H. Zhang, Z. H. Lin, Y. Liu, J. Chen, Z. Lin, Y. S. Zhou, C. P. Wonga, Z. L. Wang, A hybrid energy cell for self-powered water splitting, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2429–2434.
416. M. R. Lukatskaya, S. M. Bak, X. Yu, X. Q. Yang, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Probing the mechanism of high capacitance in 2D titanium carbide using in situ X-ray absorption spectroscopy, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500589.
417. H. Zhang, X. Zhang, D. Zhang, X. Sun, H. Lin, C. Wang, Y. Ma, One-step electrophoretic deposition of reduced graphene oxide and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  composite films for controlled syntheses supercapacitor electrodes, *J. Phys. Chem. B* 117 (2012) 1616–1627.
418. S. Y. Lin, X. Zhang, Two-dimensional titanium carbide electrode with large mass loading for supercapacitor, *J. Power Sources* 294 (2015) 354–359.
419. R. B. Rakhi, B. Ahmed, M. N. Hedhili, D. H. Anjum, H. N. Alshareef, Effect of postetch annealing gas composition on the structural and electrochemical properties of  $\text{Ti}_2\text{CT}_x$  MXene electrodes for supercapacitor applications, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5314–5323.
420. S. Xu, G. Wei, J. Li, Y. Ji, N. Klyui, V. Izotov, W. Han, Binder-free  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene electrode film for supercapacitor produced by electrophoretic deposition method, *Chemical Engineering Journal* 317 (2017) 1026–1036.
421. S. Xu, G. Wei, J. Li, W. Han, Y. Gogotsi, Flexible MXene–graphene electrodes with high volumetric capacitance for integrated co-cathode energy conversion/storage devices, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 17442–17451.

422. J. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339.
423. D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature* 448 (2007) 457–460.
424. Z. Gao, C. Bumgardner, N. Song, Y. Zhang, J. Li, X. Li, Cotton-textile-enabled flexible self-sustaining power packs via roll-to-roll fabrication, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11586.
425. M. Pang, G. Long, S. Jiang, Y. Ji, W. Han, B. Wang, X. Liu, Y. Xi, One pot low-temperature growth of hierarchical  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  nanosheets on nickel foam for supercapacitor applications, *Electrochimica Acta* 161 (2015) 297–304.
426. M. Pang, G. Long, S. Jiang, Y. Ji, W. Han, B. Wang., X. Liu, Y. Xi, D. Wang, F. Xu, Ethanol-assisted solvothermal synthesis of porous nanostructured cobalt oxides ( $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ) for high-performance supercapacitors, *Chemical Engineering Journal* 280 (2015) 377–384.
427. Y. Xi, G. Wei, X. Liu, M. Pang, L. Liu, Y. Yang, Y. Ji, V. Yu. Izotov, N. I. Klyui, W. Han, Enhancing the cycling stability of the polyaniline hybrids benefited from the hollow manganese dioxide/acetylene black skeleton, *Chemical Engineering Journal* 290 (2016) 361–370.
428. Y. Xi, G. Wei, J. Li, X. Liu, M. Pang, Y. Yang, Y. Ji, V. Yu. Izotov, Q. Guo, W. Han, Facile synthesis of  $\text{MnO}_2$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  3D Ridge-like porous electrode materials by seed-induce method for high-performance asymmetric supercapacitor, *Electrochimica Acta* 233 (2017) 26–35.
429. X. Zhang, X. Z. Sun, H. T. Zhang, C. Li, Y. W. Ma, Comparative performance of birnessite-type  $\text{MnO}_2$  nanoplates and octahedral molecular sieve (OMS-5) nanobelts of manganese dioxide as electrode materials for supercapacitor application, *Electrochimica Acta* 132 (2014) P. 315–322.
430. J. Yan, Z. Fan, T. Wei, W. Qian, M. Zhang, F. Wei, Fast and reversible surface redox reaction of graphene- $\text{MnO}_2$  composites as supercapacitor electrodes, *Carbon*, 48 (2010) 3825.



431. M. Kim, J. Kim, Redox Deposition of Birnessite-Type Manganese Oxide on Silicon Carbide Microspheres for Use as Supercapacitor Electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 9036.
432. M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, Charge Storage Mechanism of  $\text{MnO}_2$  Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3184.
433. M. Chigane, M. Ishikawa, M. Tzaki, Preparation of Manganese Oxide Thin Films by Electrolysis/Chemical Deposition and Electrochromism, *J. Electrochemical Society* 148 (2001) D96.
434. M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3946.
435. S. Li, J. Wen, X. Mo, H. Long, H. Wang, J. Wang, G. Fang, Three-dimensional  $\text{MnO}_2$  nanowire/ $\text{ZnO}$  nanorod arrays hybrid nanostructure for high-performance and flexible supercapacitor electrode, *J. Power Sources*, 164 (2014) 206–211.
436. J. Zhang, L. Shi, H. Liu, Z. Deng, L. Huang, W. Mai, S. Tan, X. Cai, Utilizing polyaniline to dominate the crystal phase of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and its effect on the electrochemical property of polyaniline/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$  composite, *J. Alloys Compd.* 651 (2015) 126–134.
437. J. Y. Ji, L. L. Zhang, H. X. Ji, Y. Li, X. Zhao, X. Bai, X. B. Fan, F. B. Zhang, R. S. Ruoff, Nanoporous  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  Thin Film on 3D Ultrathin-Graphite Foam for Asymmetric Supercapacitor, *ACS nano* 7 (2013) 6237–6243.
438. T. Cetinkaya, U. Tocoglu, M. Uysal, M. O. Guler, H. Akbulut A parametric study on the rapid synthesis of one dimensional (1D)  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanowires, *Microelectron. Eng.* 126 (2014) 54–59.
439. J. Ge, G. Cheng, L. Chen, Transparent and flexible electrodes and supercapacitors using polyaniline/single-walled carbon nanotube composite thin films, *Nanoscale* 3 (2011) 3084–3088.
440. Y. Li, X. Zhao, P. Yu, Q. Zhang, Oriented arrays of polyaniline nanorods grown on graphite nanosheets for an electrochemical supercapacitor, *Langmuir* 29 (2013) 493–500.

441. P. C. Chen, Y. Shi, H. Chen, C. W. Zhou, Preparation and characterization of flexible asymmetric supercapacitors based on transition-metal-oxide nanowire/single-walled carbon nanotube hybrid thin-film electrodes, *ACS Nano* 4 (2010) 4403–4411.
442. C. Zhou, Y. W. Zhang, Y. Y. Li, J. P. Liu, Construction of high-capacitance 3D CoO@polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor, *Nano Lett.* 13 (2013) 2078–2085.
443. M. J. Jing, Y. C. Yang, Y. R. Zhu, H. S. Hou, Z. B. Wu, X. B. Ji, An asymmetric ultracapacitors utilizing  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> flakes assisted by electrochemically alternating voltage, *Electrochim. Acta* 141 (2014) 234–240.
444. S. L. Xiong, J. S. Chen, X. W. Lou, H. C. Zeng, Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoO@C topotactically transformed from chrysanthemum-like Co(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(OH)·0.11H<sub>2</sub>O and their lithium-storage properties, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2015) 861–871.
445. H. C. Yang, Y. J. Zhang, F. Hu, Q. B. Wang, Urchin-like CoP nanocrystals as hydrogen evolution reaction and oxygen reduction reaction dual-electrocatalyst with superior stability, *Nano Letters* 15 (2015) 7616–7620.
446. Q. Wang, X. Wang, J. Xu, X. Ouyang, X. Hou, D. Chen, R. Wang, G. Shen, Flexible coaxial-type fiber supercapacitor based on NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets electrodes, *Nano Energy* 8 (2014) 44–51.
447. H. C. Chen, J. J. Jiang, L. Zhang, D. D. Xia, Y. D. Zhao, D. Q. Guo, T. Qi, H. Z. Wan, In situ growth of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanotube arrays on Ni foam for supercapacitors: maximizing utilization efficiency at high mass loading to achieve ultrahigh areal pseudocapacitance, *J. Power Sources* 254 (2014) 249–257.
448. W. Kong, C. C. Lu, W. Zhang, J. Pu, Z. H. Wang, Homogeneous core–shell NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanostructures supported on nickel foam for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 12452–12460.
449. N. Jiang, B. You, M. Sheng, Y. Sun, Electrodeposited Cobalt-Phosphorous-Derived Films as Competent Bifunctional Catalysts for Overall Water Splitting, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 6349–6352.

450. J. Q. Tian, Q. Liu, A. M. Asiri, X. P. Sun, Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays: an efficient 3D hydrogen-evolving cathode over the wide range of pH 0–14, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7587–7590.
451. Z. P. Huang, Z. Z. Chen, Z. B. Chen, C. C. Lv, M. G. Humphrey, C. Zhang, Cobalt phosphide nanorods as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Nano Energy* 9 (2014) 373–382.
452. Y. Yang, H. L. Fei, G. D. Ruan, J. M. Tour, Porous Cobalt-Based Thin Film as a Bifunctional Catalyst for Hydrogen Generation and Oxygen Generation, *Adv. Mater.* 27 (2015) 3175–3180.
453. X. G. Wang, W. Li, D. H. Xiong, D. Y. Petrovykh, L. F. Liu, Bifunctional nickel phosphide nanocatalysts supported on carbon fiber paper for highly efficient and stable overall water splitting, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 4067–4077.
454. G. F. Chen, T. Y. Ma, Z. Q. Liu, N. Li, Y. Z. Su, K. Davey, S. Z. Qiao, Efficient and stable bifunctional electrocatalysts Ni/Ni<sub>x</sub>M<sub>y</sub> (M= P, S) for overall water splitting, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 3314–3323.
455. L. A. Stern, L. G. Feng, F. Song, X. L. Hu, Ni<sub>2</sub>P as a Janus catalyst for water splitting: the oxygen evolution activity of Ni<sub>2</sub>P nanoparticles, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2347–2351.
456. L. G. Feng, H. Vrubel, M. Bensimon, X. L. Hu, Easily-prepared dinickel phosphide (Ni<sub>2</sub>P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 5917–5921.
457. A. L. Han, S. Jin, H. L. Chen, H. X. Ji, Z. J. Sun, P. W. Du, A robust hydrogen evolution catalyst based on crystalline nickel phosphide nanoflakes on three-dimensional graphene/nickel foam: high performance for electrocatalytic hydrogen production from pH 0–14, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 1941–1946.
458. R. Parsons The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1053–1063.
459. B. E. Conway, B. V. Tilak, Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H<sub>2</sub>, and the role of chemisorbed H, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3571–3594.

460. Y. Li, C. Zhao, Iron-doped nickel phosphate as synergistic electrocatalyst for water oxidation, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5659–5666.
461. J. Li, G. Wei, Y. Zhu, Y. Xi, X. Pan, Y. Ji, I. V. Zatovsky, W. Han, Hierarchical NiCoP nanocone arrays supported on Ni foam as an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 14828–14837.
462. Y. Zhu, J. Ren, X. Yang, G. Chang, Y. Bu, G. Wei, W. Han, D. Yang, Interface engineering of 3D BiVO<sub>4</sub>/Fe-based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 9952–9959.
463. G. L. Fan, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7040–7066.
464. X. Lu, C. Zhao, Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6616.
465. X. Niu, L. Zhou, X. Hu, W. Han, Mesoporous Ce<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels: Synthesis, characterization and catalytic application in simultaneous removal of soot particulate and NO, *RSC Adv.* 5 (2015) 52595–52601.
466. H. Zhang, J. Han, X. Niu, X. Han, G. Wei, W. Han, Study of synthesis and catalytic property of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO reduction at high temperatures, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 350 (2011) 35–39.
467. C. Wang, G. Xiao, Y. Sui, X. Yang, G. Liu, M. Jia, W. Han, B. Liu, B. Zou, Synthesis of dendritic iridium nanostructures based on the oriented attachment mechanism and their enhanced CO and ammonia catalytic activities, *Nanoscale* 6 (2014) 15059–15065.
468. J. Li, X. Liang, S. Xu, J. Hao, Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature, *Appl. Catal., B* 90 (2009) 307–312.
469. J. Y. Luo, M. Meng, X. Li, X. G. Li, Y. Q. Zha, T. D. Hu, Y. N. Xie, J. Zhang, Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–CeO<sub>2</sub> and Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts: synthesis, characterization and

mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation, *J. Catal.* 254 (2008) 310–324.

470. H. Wang, J. Liu, Z. Zhao, Y. C. Wei, C. M. Xua, Comparative study of nanometric Co-, Mn- and Fe-based perovskite-type complex oxide catalysts for the simultaneous elimination of soot and NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust, *Catal. Today* 184 (2012) 288–300.

471. B. Lim, M. J. Jiang, T. Yu, P. H. C. Camargo, Y. N. Xia, Nucleation and growth mechanisms for Pd-Pt bimetallic nanodendrites and their electrocatalytic properties, *Nano Res.* 3 (2010) 69–80.

472. S. Cui, Y. Zhu, W. Xu, P. Zhou, L. Xia, X. Chen, H. Song, W. Han, Self-assembly and modified luminescence properties of NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> inverse opals, *Dalton Trans.* 43 (2014) 13293–13298.

473. S. Cui, W. Xu, Y. Zhu, X. Chen, D. Zhou, Z. Yin, H. Song, W. Han, Highly modified spontaneous emission in NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> inverse opal photonic crystals, *RSC Adv.* 5 (2015) 104862–104869.

474. Q. Liu, H. Song, W. Han, Size dependence of ground-state energy of the excitons in spherical Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Opt. Commun.* 285 (2012) 3116–3121.

475. L. Wang, H-Y. Wang, B-R. Gao, L-Y. Pan, Y. Jiang, Q-D. Chen, W. Han, H-B. Sun, Transient absorption spectroscopic study on band-structure-type change in CdTe/CdSe-shell quantum dots, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 47 (2011) 1177–1184.

476. L. Wang, H-Y. Wang, H-T. Wei, H. Zhang, Q-D. Chen, H-L. Xu, W. Han, B. Yang, H-B. Sun, Unraveling charge separation and transport mechanisms in aqueous-processed polymer/CdTe nanocrystal hybrid solar cells, *Adv. Energy Mater.* 9 (2014) 1301882.

477. X. A. Lu, Z. Y. You, J. F. Li, Z. J. Zhu, G. H. Jia, B. C. Wu, C. Y. Tu, The optical properties of Er<sup>3+</sup> doped NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal for laser applications around 1.5 μm, *J. Alloys Compd.* 426 (2006) 352–356.

478. M. Rico, A. Méndez-Blas, V. Volkov, M. Á. Monge, C. Cascales, C. Zaldo, Polarization and local disorder effects on the properties of Er<sup>3+</sup>-doped XBi(YO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, X= Li

or Na and Y= W or Mo, crystalline tunable laser hosts, *J. Opt. Soc. Am. B* 23 (2006) 2066–2078.

479. W. Wang, H. W. Song, X. Bai, Q. Liu, Y. S. Zhu, Modified spontaneous emissions of europium complex in weak PMMA opals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 18023–18030.

480. Y. S. Zhu, Z. P. Sun, Z. Yin, H. W. Song, W. Xu, Y. F. Wang, L. G. Zhang, H. Z. Zhang, Self-assembly, highly modified spontaneous emission and energy transfer properties of  $\text{LaPO}_4\text{:Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  inverse opals, *Dalton Trans.* 42 (2013) 8049–8057.

481. K. Oshiro, K. Akai, M. Matsuura, Polaron in a spherical quantum dot embedded in a nonpolar matrix, *Physical Review B: Condensed Matter* 58 (1998) 7986.

482. Y. Kayanuma Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape, *Physical Review B: Condensed Matter* 38 (1988) 9797.

483. Y. Kondo, Y. Kuroiwa, N. Sugimoto, T. Manabe, S. Ito, T. Yoko, A. Nakamura, Ultraviolet irradiation effect on the third-order optical nonlinearity of CuCl-microcrystallite-doped glass, *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics* B 17 (2000) 548–554.

484. C. J. Dooley, S. D. Dimitrov, T. Fiebig Ultrafast electron transfer dynamics in CdSe/CdTe donor– acceptor nanorods, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12074–12076.

485. A. Nemchinov, M. Kirsanova, N. N. Hewa-Kasakarage, M. Zamkov, Synthesis and characterization of type II ZnSe/CdS core/shell nanocrystals, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 9301–9307.

486. H. T. Wei, H. Zhang, G. Jin, T. Y. Na, G. Y. Zhang, X. Zhang, Y. Wang, H. Z. Sun, W. J. Tian, B. Yang, Coordinatable and High Charge-Carrier-Mobility Water-Soluble Conjugated Copolymers for Effective Aqueous-Processed Polymer –Nanocrystal Hybrid Solar Cells and OFET Applications, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 4035–4042.

487. H. Wang, H. Y. Wang, B. R. Gao, L. Wang, Z. Y. Yang, X. B. Du, Q. D. Chen, J. F. Song, H. B. Sun, Exciton diffusion and charge transfer dynamics in nano phase-separated P3HT/PCBM blend films, *Nanoscale* 3 (2011) 2280–2285.

## ДОДАТОК

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Zhang H., Han J., Niu X., Han X., Wei G., **Han W.** Study of synthesis and catalytic property of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts for NO reduction at high temperatures. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. Vol. 350. P. 35–39. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях і написанні статті).
2. Wang L., Wang H-Y., Gao B-R., Pan L-Y., Jiang Y., Chen Q-D., **Han W.**, Sun H-B. Transient absorption spectroscopic study on band-structure-type change in CdTe/CdSe-shell quantum dots. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2011. Vol. 47, № 9. P. 1177–1184. (Особистий внесок здобувача: участь при постановці задач, аналізі отриманих результатів та написанні статті).
3. Peng Y., Li J., Chen L., Chen J., Han J., Zhang H., **Han W.** Alkali metal poisoning of a  $\text{CeO}_2\text{--WO}_3$  catalyst used in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ : An experimental and theoretical study. *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46. P. 2864–2869. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях, аналізі отриманих результатів та написанні статті).
4. Liu Q., Song H., **Han W.** Size dependence of ground-state energy of the excitons in spherical  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *Opt. Commun.* 2012. Vol. 285. P. 3116–3121. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналіз і обговорення результатів, участь у написанні статті).
5. Wang C., Xiao G., Sui Y., Yang X., Liu G., Jia M., **Han W.**, Liu B., Zou B. Synthesis of dendritic iridium nanostructures based on the oriented attachment mechanism and their enhanced CO and ammonia catalytic activities. *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. P. 15059–15065. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
6. Cui S., Zhu Y., Xu W., Zhou P., Xia L., Chen X., Song H., **Han W.** Self-assembly and modified luminescence properties of  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2\text{:Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  inverse opals. *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 13293–13298. (Особистий внесок здобувача: ідея та постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях, аналізі отриманих результатів, участь у написанні статті).
7. Wang L., Wang H-Y., Wei H-T., Zhang H., Chen Q-D., Xu H-L., **Han W.**, Yang B., Sun H-B. Unraveling charge separation and transport mechanisms in aqueous-processed polymer/CdTe nanocrystal hybrid solar cells. *Adv. Energy Mater.* 2014. № 9. P. 1301882. (Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз експериментальних результатів та участь у написанні статті).



8. Cui S., Xu W., Zhu Y., Chen X., Zhou D., Yin Z., Song H., **Han W.** Highly modified spontaneous emission in  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  inverse opal photonic crystals. *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 104862–104869. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях, участь в аналізі отриманих результатів та написанні статті).
9. Pang M., Long G., Jiang S., Ji Y., **Han W.**, Wang B., Liu X., Xi Y. One pot low-temperature growth of hierarchical  $\delta\text{-MnO}_2$  nanosheets on nickel foam for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta.* 2015. Vol. 161. P. 297–304. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
10. Niu X., Zhou L., Hu X., **Han W.** Mesoporous  $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  spinels: Synthesis, characterization and catalytic application in simultaneous removal of soot particulate and NO. *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 52595–52601. (Особистий внесок здобувача: ідея та постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях, аналізі отриманих результатів, участь у написанні статті).
11. Pang M., Long G., Jiang S., Ji Y., **Han W.**, Wang B., Liu X., Xi Y., Wang D., Xu F. Ethanol-assisted solvothermal synthesis of porous nanostructured cobalt oxides ( $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ) for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal.* 2015. Vol. 280. P. 377–384. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
12. Xi Y., Wei G., Liu X., Pang M., Liu L., Yang Y., Ji Y., Izotov V.Yu., Klyui N.I., **Han W.** Enhancing the cycling stability of the polyaniline hybrids benefited from the hollow manganese dioxide/acetylene black skeleton. *Chemical Engineering Journal.* 2016. Vol. 290. P. 361–370. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
13. Liu X., Dai X., Wei G., Xi Y., Pang M., Izotov V., Klyui N., Havrykov D., Ji Y., Guo Q., **Han W.** Experimental and theoretical studies of nonlinear dependence of the internal resistance and electrode thickness for high performance supercapacitor. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 45934. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
14. Zhao X., Wei G., Zhu Y., Xi Y., Pang M., Li J., Yang Y., Guo Q., **Han W.** Doped-polyaniline mesoporous prepared by a fast hybrid oxidation polymerization treatment: A promising supercapacitor electrode material. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2017. Vol. 9. P. 508–514. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
15. Yang T., Xi Y., Zhu Y., Li J., Pan X., Izotov V.Yu., Guo Q., **Han W.** Black aspergillus-derived highly porous carbon fibers for capacitive applications. *J. Mater.Sci.: Mater. Electron.* 2017. P. 17592–17600. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).

16. Yang Y., Xi Y., Li J., Wei G., Klyui N.I., **Han W.** Flexible supercapacitors based on polyaniline arrays coated graphene aerogel electrodes. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 394–402. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
17. Li L., Lou Z., **Han W.**, Chen D., Jiang K., Shen G. Highly stretchable micro-supercapacitor arrays with hybrid MWCNT/PANI electrodes. *Adv. Mater. Technol.* 2017. Vol. 2. P. 1600282. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
18. Xi Y., Wei G., Li J., Liu X., Pang M., Yang Y., Ji Y., Izotov V.Yu., Guo Q., **Han W.** Facile synthesis of  $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  3D Ridge-like porous electrode materials by seed-induce method for high-performance asymmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 233. P. 26–35. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
19. Li J., Wei G., Zhu Y., Xi Y., Pan X., Ji Y., Zatonovsky I.V., **Han W.** Hierarchical NiCoP nanocone arrays supported on Ni foam as an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 14828–14837. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
20. Zhu Y., Ren J., Yang X., Chang G., Bu Y., Wei G., **Han W.**, Yang D. Interface engineering of 3D  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}$ -based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation. *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 9952–9959. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
21. Xu S., Wei G., Li J., Ji Y., Klyui N., Izotov V., **Han W.** Binder-free  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene electrode film for supercapacitor produced by electrophoretic deposition method. *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 317. P. 1026–1036. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
22. Xu S., Wei G., Li J., **Han W.**, Gogotsi Y. Flexible MXene–graphene electrodes with high volumetric capacitance for integrated co-cathode energy conversion/storage devices. *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 17442–17451. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).
23. Li L., Fu C., Lou Z., Chen S., **Han W.**, Jiang K., Chen D., Shen G. Flexible planar concentric circular micro-supercapacitor arrays for wearable gas sensing application. *Nano Energy*. 2017. Vol. 41. P. 261–268. (Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналізі отриманих результатів та участь у написанні статті).

24. Li L., Lou Z., Chen D., Jiang K., **Han W.**, Shen G. Recent advances in flexible/stretchable supercapacitors for wearable electronics. *Small*. 2017. P. 1702829. (Особистий внесок здобувача: постановка задач та участь у написанні статті).
- та в **8 тезах**, опублікованих у збірниках доповідей міжнародних конференціях:
25. Zhao X., Wei G., Zhu Y., Xi Y., Pang M., Li J., Yang Y., Guo Q., **Han W.** Doped-polyaniline mesoporous prepared by a fast hybrid oxidation polymerization treatment: a promising supercapacitor electrode material. *The 6th National Meeting on the Luminescence Properties of Doped Nanomaterials*. July 25-28. China. 2016.
26. **Хан В.**, Изотов В.Ю., Лю Ш.Л. Суперконденсаторы с высокой удельной мощностью для гибридных источников питания. *IV міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2016)*. 26-28 травня. Кременчук (Україна). 2016, С. 99-100.
27. Изотов В.Ю. Ключой М.І., **Хан В.**, Лю Ш.Л. Влияние толщины электродов на внутренний опр суперконденсаторов. *IV міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2016)*. Кременчук (Україна). 2016, С. 71-72.
28. Xu, S. Flexible, Xu S., Wei G., Li J., **Han W.**, Gogotsi Y. MXene-graphene electrodes with high volumetric capacitance for integrated co-cathode energy conversion/storage devices. *The 7th International Conference on Nanoscience and Technology*. China NANO. July 29-31. China. 2017.
29. Zhu Y., Ren J., Yang X., Chang G., Bu Y., Wei G., **Han W.**, Yang D. Interface engineering of 3D BiVO<sub>4</sub>/Fe-based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation. *The 7th International Conference on Nanoscience and Technology*. China NANO. July 29-31. China. 2017.
30. Yang Y., Ma F., **Han W.**, Li J. Efficient Supercapacitors Based on Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/Graphene Composites for Electric Vehicles. *WCX SAE World Congress Experience*. April 09-11. Cobo Center, Detroit Michigan (USA). 2018.
31. Xu S., Dall’Agnese Y., Wei G., Zhang C., Gogotsi Y., **Han W.** Screen-printable microscale hybrid device based on MXene and layered double hydroxide electrodes for powering force sensors. *The 1st International Conference on MXenes for Energy Applications (2018 MXEA)*. May 24-26. Changchun (China). 2018.
32. Gogotsi O., Izotov V., Wang X., Havrykov D., Koltsov I., **Han W.**, Serhienko A., Hrysko I., Zozulya Y., Linyucheva O., Balitskiy V., Zahorodna V., Gogotsi Y. Increasing thickness of coarse-grained carbon electrodes for high device capacitance. 2018 *IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018)*. September 12-14. Zatoka (Ukraine). 2018, p. 1.