

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА

ХАНЬ ВЕЙ



УДК 621.35.035; 621.355

**ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ ТА ОКСИДНИХ НАНОСТРУКТУР
ДЛЯ ВІДНОВЛЮВАНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ:
МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

КИЇВ – 2019

Дисертація на правах рукопису.

Роботу виконано в коледжі фізики Цзілінського університету, м. Чаньчунь, Китайська Народна Республіка

Науковий консультант доктор фізико-математичних наук, професор
Гогоці Юрій Григорович,
Інститут наноматеріалів ім. Е. Дж. Дрекслея
Дрексельського Університету,
м. Філадельфія, США,
директор

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Коцюбинський Володимир Олегович,
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника МОН України,
м. Івано-Франківськ,
професор кафедри матеріалознавства і новітніх
технологій

доктор фізико-математичних наук, професор
Горбик Петро Петрович,
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН
України, м. Київ,
завідувач відділу наноматеріалів

доктор фізико-математичних наук, професор
Товстолиткін Олександр Іванович,
Інститут магнетизму НАН України та МОН
України, м. Київ,
завідувач відділу фізики плівок

Захист відбудеться 15 жовтня 2019 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02 Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36.

Автореферат розіслано 28 серпня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02
д.ф-м.н., с.н.с.



Т. М. Радченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 акумуляування 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 енергозбереження 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, наношарів, нанотрубок, нанострижнів, та ін.), а також відповідних нанокомпозитів чи багатошарових наноплівкок використовуючи різні матеріалів. 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 (батарей, суперконденсаторів, електрокаталізаторів, сенсорів, люмінофорів тощо).

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 (Грант 2014DFR61140); Пекінський фонд природничих наук (Грант No. 4162062); Програма для вчених Chang Jiang та інноваційної дослідницької групи в університеті (Грант IRT13018); Інноваційний фонд Цзіліньського 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, MXen-ів 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. Сканувальна електронна спектроскопія (СЕМ), просвітлювальна 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 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 енергоперетворювальних 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. Ключ 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 щире 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 і додатка. Повний обсяг дисертації становить 297 сторінок, з них: 15 таблиць за текстом, 147 рисунків за текстом, 487 літературних джерел на 49 сторінках та додаток на 4 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **першому розділі** проведено огляд наукової літератури за темою дисертації. Стисло розглянуто основні задачі та проблеми, які є актуальними для сектору відновлювальної енергетики. Основну увагу приділено ролі, стратегіям, підходам та методам отримання сучасних наноматеріалів для енергонакопичувальних та енергозберігаючих технологій. Проаналізовано перспективи використання вуглецевих, оксидних та композитних наноструктур для створення наступного покоління суперконденсаторів, акумулювальних батарей, сенсорів, каталізаторів та електрокаталізаторів, люмінесцентних матеріалів.

Другий розділ описує вихідні речовини та обладнання для експериментальної роботи, загальні підходи до експериментального отримання різних форм наноструктур, що застосовано у дослідженні. Перераховано фізико-хімічні, електрохімічні, аналітичні та розрахункові методи досліджень і вказано приладну базу та програмне забезпечення, які були використанні при виконанні роботи. Містить інформацію щодо загальних підходів обрахунків отриманих результатів.

Третій розділ присвячено вуглецевим матеріалам, що використовуються для створення суперконденсаторів (СК) та сенсорів. Ключовими параметрами для оцінки продуктивності промислових СК є

питома щільність енергії та питома потужність. Специфічна щільність енергії комерційних СК досягає 6 Вт·год/кг та пов'язана з параметрами провідності, пористістю і розподілом пор на поверхні (збільшення питомої площі поверхні сприяє досягненню високої питомої густини енергії), типом зв'язувального компоненту, товщиною електроду та ін. Для СК провідних світових виробників величина специфічної питомої потужності (P) знаходиться у межах 10–20 кВт/кг 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 різних типів), так і від конструкційних особливостей електроду. Тому у роботі розглядалося два основні напрямки впливу на властивості СК: оптимізація умов виготовлення електроду та склад і наноструктурованість електродного матеріалу.

Для промислових СК активоване вугілля зазвичай наносять на алюмінієву підкладку, тому значення R_{in} складається з опорів між алюмінієвою підкладкою і пористим карбоном, електродного матеріалу, між електродом і електролітом та опору електроліту. Важливим і одним з основних чинників 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. Відповідно, у роботі детально досліджено залежність R_{in} зі збільшенням товщини електродів у типовому нанопористому вуглецевому СК. Електроди завтовшки від 10 до 140 мкм виготовляли на алюмінієвій підкладці за відомою технологією на основі карбону супер P (загальна площа поверхні ≈ 1900 м²/г) і зв'язувального полівіліденфториду (PVDF) (з додаванням 1-метил-2-піролідону (NMP)). Для проведення електрохімічних випробувань збирали модельні пристрої СК (Рис. 3.1а), використовуючи в якості електроліту 1,3 М розчин Et₄NBF₄ в ацетонітрилі.

Отримані результати вимірювань зарядки–розрядки (GCD) та R_{in} від товщини електроду наведено на Рис. 3.1б,в. Експерименти показали нелінійну залежність внутрішнього опору зі зростанням товщини електроду та виявили наявність мінімуму при збільшенні товщини від 10 до 140 мкм (Рис. 3.2). Для пояснення цього факту було розроблено теоретичну модель, яка базується на розгляді пористої електрод-електролітної електрохімічної системи. Активоване вугілля одночасно містить мікро-, мезо- та макропори, що можуть слугувати транспортними каналами для іонів електроліту. При зарядці СК іони електроліту проникають у пористу систему та сорбуються на поверхні карбону, а при розрядці навпаки. Ми допустили, що десорбція іонів супроводжується трьома наступними етапами, які зображено на Рис. 3.3: (а) іони можуть дифундувати через мікро та мезопори у транспортні канали (паралельно на поверхні вуглецевого матеріалу пересувається протизаряд); (б) іони рухаються до поверхні електрода по транспортним каналам; (в)

сорбовані іони переходять з транспортних каналів у електроліт, а накопичений заряд на карбоні передається металічному колектору і далі до зовнішнього електричного кола.

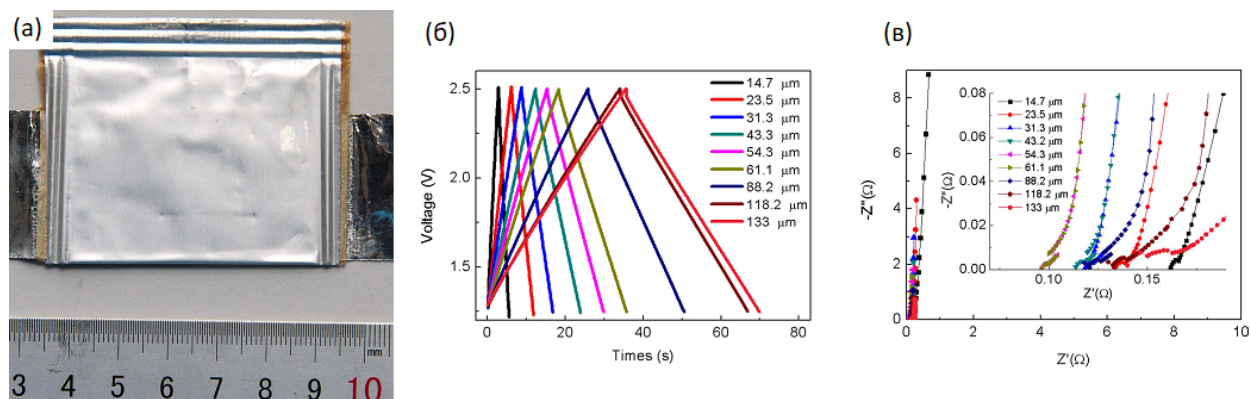


Рис. 3.1. (а) Зібраний СК; (б) графічне представлення GCD для СК із різною товщиною електродного шару (струм 100 мА); (в) результати імпеданс спектроскопії для різних товщин електродного шару.

Для побудови математичної моделі опису зазначеного механізму було допущено, що мікро- та мезопори карбонового матеріалу та транспортні канали рівномірно розподілено в об'ємі електрода. Параметри моделі можуть бути визначені з експериментальних даних у розрахунку на 1 см² поверхні електрода. Питомий опір транспортних каналів і інших складових можна визначити за експериментальними кривими $R_{in}(h)$ (Рис. 3.1в), а залежність внутрішнього опору від товщини електрода (h) описується рівнянням прямої:

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

де r_0 [Ω·см²/мкм] сумарний опір сепаратора в електроліті та між електродним матеріалом і металічним струмоприймачем, ρ_i [Ω·см²/мкм] опір транспортних каналів, ρ_e [Ω·см²/мкм] опір електродного матеріалу. Відповідно, для обчислення ρ_i маємо вираз:

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

$R_{in}(h)$ [Ω·см²] внутрішній опір СК при товщині електродного шару h . За товщини електроду $h_t = 1$ мкм і $S = 1$ см² йонний опір нанопористого вуглецевого матеріалу ρ_n [Ω·мкм·см²] дорівнює:

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

де N — кількість пор у $S \cdot h_t$ об'ємі, а R_{one} [Ω] — опір однієї пори.

Під час зарядки СК із органічним електролітом фактично весь заряд накопичується лише в мезопорах (діаметром 2–3 нм), так як розмір транспортних каналів може перевищувати їх на декілька порядків. Було зроблено припущення, що йонна 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:

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

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

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

Дійсність такого припущення в повній мірі підтверджено результатами експериментальних даних (Рис. 3.2), відповідно, для розрахунку ρ_n коректним є рівняння:

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

Запропонована модель дає можливість оптимізувати залежність величину внутрішнього опору від товщини компонентів енергозбереження h^* :

$$h^* = \sqrt{\frac{\rho_n}{\rho_e + \rho_i}},$$

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:

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

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 ρ_n — параметри, які можуть бути отримані з експериментальних даних. Як приклад, у нашому випадку для товщин 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 $\rho_i + \rho_e = 0,00343 \text{ } \Omega \cdot \text{см}^2/\text{мкм}$ були знайдені за Рис. 3.2. Середнє значення ρ_n , розраховане з експериментальних даних склало $12,13 \text{ } \Omega \cdot \text{мкм} \cdot \text{см}^2$, що відповідає оптимізованій товщині електроду $h^* = 53,1 \text{ мкм}$ з найменшим R_{in} .

Запропонована теоретична модель пояснює нелінійну залежність між товщиною електроду та внутрішнім опором і може бути використана для прогнозування параметрів СК із високою питомою потужністю.

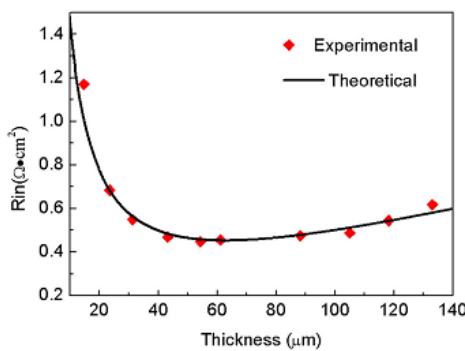


Рис. 3.2. Розраховані та експериментальні залежності внутрішнього опору від товщини електродів.

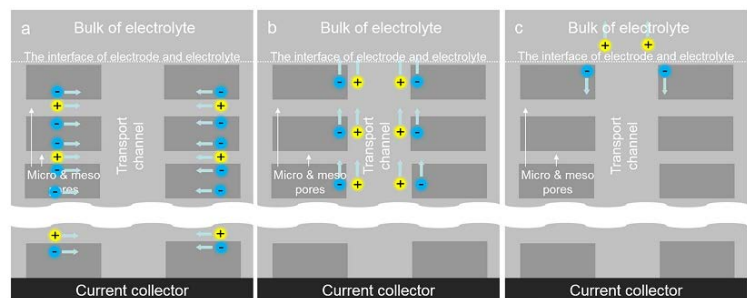


Рис. 3.3. Схема дифузії іонів у електроліт під час розрядки СК.

Важливою характеристикою для СК на основі пористого активованого

вугілля (ПАВ), крім високої щільності енергії та питомої потужності, також є стабільність у циклі заряд-розряд. Загалом, зазначені параметри залежать від площі поверхні, способу отримання і мікроструктури ПАВ. Одним із визначальних факторів мікроструктури ПАВ є тип вихідної сировини, що може бути природного (рослинного) або синтетичного походження. Відповідно, для створення ефективних вуглецевих наноматеріалів у роботі використано обидва підходи.

Перевагою використання природної сировини є можливість збереження первинної мікроструктури волокон певного типу. Для створення ПАВ було проведено піроліз у інертній атмосфері та у атмосфері аміаку ниткоподібних грибів *Aspergillusaculeatus* у присутності іонів нікелю та гідроксиду калію (загальна схема отримання ПАВ наведена на Рис. 3.4). Після карбонізації за температур 750–800°C, йони нікелю та калію видаляли шляхом промиванням розчином кислоти для отримання чистого або N-допованого ПАВ. Такий підхід не лише дозволив зберегти початкову 1D-трубчасту мікроструктуру волокон із високою площею поверхні (близько 1800 м²·г⁻¹), а й отримати отвори у таких нанотрубках (Рис. 3.4). Електрохімічні випробовування, які проводили з використанням 6 М розчину КОН як електроліту, виявили, що одержаний N-допований ПАВ матеріал має високу ємність (298 Ф·г⁻¹) та відмінну стійкість у циклі зарядка-розрядка — зберігає практично 100% ємності після 10000 циклів зарядки-розрядки СК. Отриманий результат вказує на значний потенціал використання природної сировини для виробництва дешевих вуглецевих наноматеріалів для сучасних СК.

Не менш перспективним з точки зору практичного застосування є мезопористі матеріали та композити для СК на основі поліанілінів (PANI). У цьому напрямку були отримані та досліджені леговані PANI нановолокна зі значною площею поверхні та високою електропровідністю. Полімеризацію аніліну проводили у водних розчинах в присутності персульфату амонію та сульфатної кислоти при температурах 0-4°C. Варіювання співвідношень вихідних реагентів дозволило одержати низку зразків легованих PANI у вигляді пласких наночастинок з товщиною 50–100 нм і довжиною від 20 нм до кількох мікрометрів. Вивчення електрохімічних властивостей проводили в кислому середовищі з використанням 1 М розчину H₂SO₄ як електроліту. Було виявлено, що безпосередній вплив на специфічну ємність отриманого матеріалу має вихідне співвідношення компонентів, зокрема зі збільшення частки аніліну специфічна ємність зростає та може досягати значення 616 Ф·г⁻¹ (Рис. 3.5а). Створені електроди мають не лише високу ємність, а й значну стійкість у циклі зарядка-розрядка та зберігати до 68% специфічної ємності після 5000 циклів (Рис. 3.5б). Відповідно, електроди на основі мезопористих легованих PANI наноматеріалів мають дуже значну перспективу для подальшої розробки СК із високою продуктивністю.

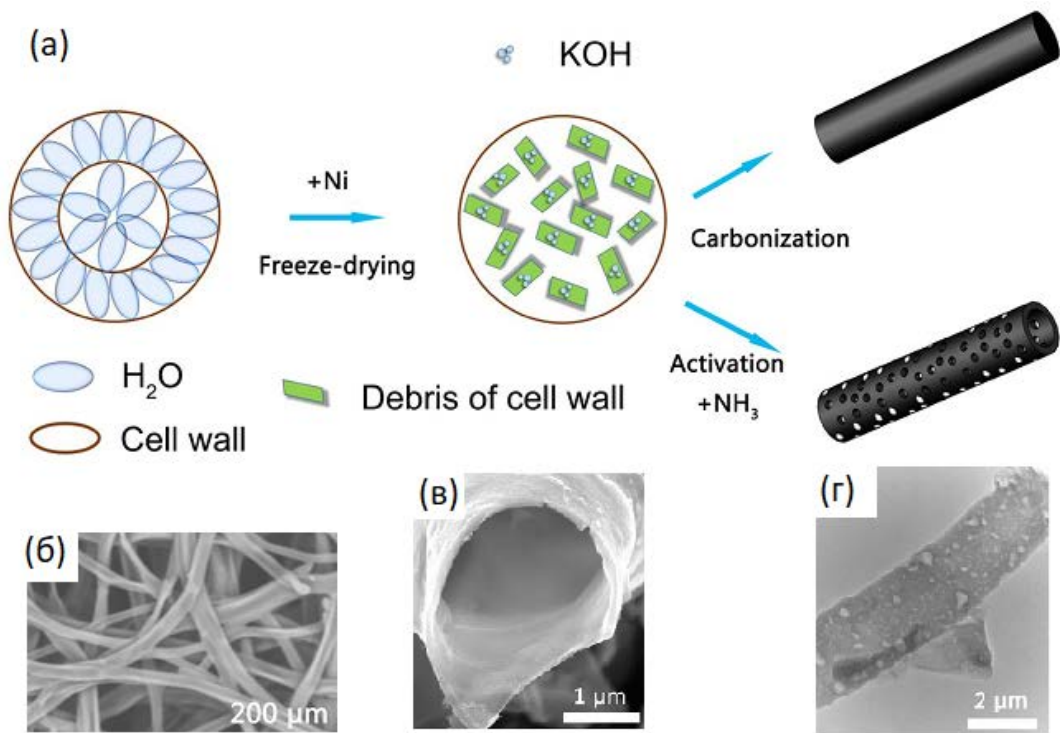


Рис. 3.4. (а) Загальна схема отримання ПАВ з ниткоподібних грибів *Aspergillusaculeatus*, (б) зображення СЕМ ниткоподібних грибів *Aspergillusaculeatus*, (в) зображення СЕМ та (г) ПЕМ одержаного ПАВ матеріалу.

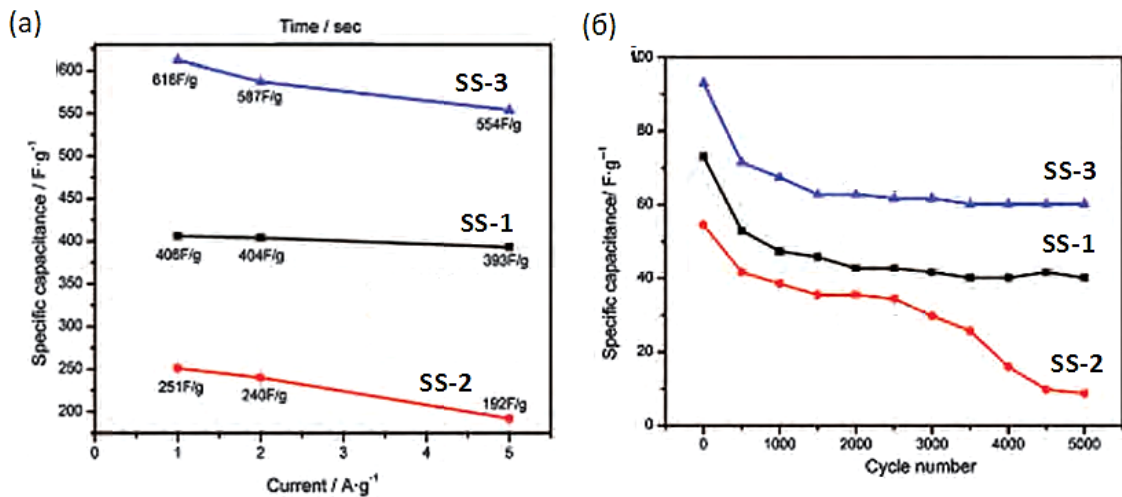


Рис. 3.5. (а) Залежність специфічної ємності від густини струму для легованих ПАНІ наноматеріалів (зразки, що отримано при вихідних співвідношеннях (анілін):(персульфат амонію) 1:1, 1:2 та 2:1 позначено відповідно, як SS-1, SS-2 та SS-3; (б) залежність специфічної ємності від кількості циклів зарядка-розрядка для отриманих ПАНІ наноматеріалів (густина струму 1 А·г⁻¹).

Як наступний крок у дослідженнях мезопористих PANI було запропоновано нову стратегію, яка передбачала створення композитів із

відновленими графен-оксидами (rGO) чи вуглецевими нанотрубками з метою поєднання високої провідності нановуглецевого матеріалу і значної специфічної ємності PANI. Загальну схему одержання гібридних композитів rGO-PANI наведено на Рис. 3.6а. rGO запресовували у сітку з нержавіючої сталі та отриманий електрод покривали плівкою PANI методом гальваностатичної електрополімеризації. За таких умов формування плівки PANI відбувалося не лише на поверхні, а й у пористій 3D структурі rGO, що забезпечило максимально міцне з'єднання матеріалів і дозволило отримати гнучкі електроди для СК. Одержаний гібридний композит має значну специфічну ємність (Рис. 3.6б), що може сягати $632 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ (при густині струму $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) та є стабільним при циклічній зарядці-розрядці (зберігає 85% ємності після 10000 циклів). Зібрані модельні суперконденсаторів показали високу специфічну щільність енергії $25 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ і питому потужність $681 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$. Крім того, такі пристрої є стійкими до механічних згинів і можуть бути використані в сучасних портативних електронних пристроях (Рис. 3.6в).

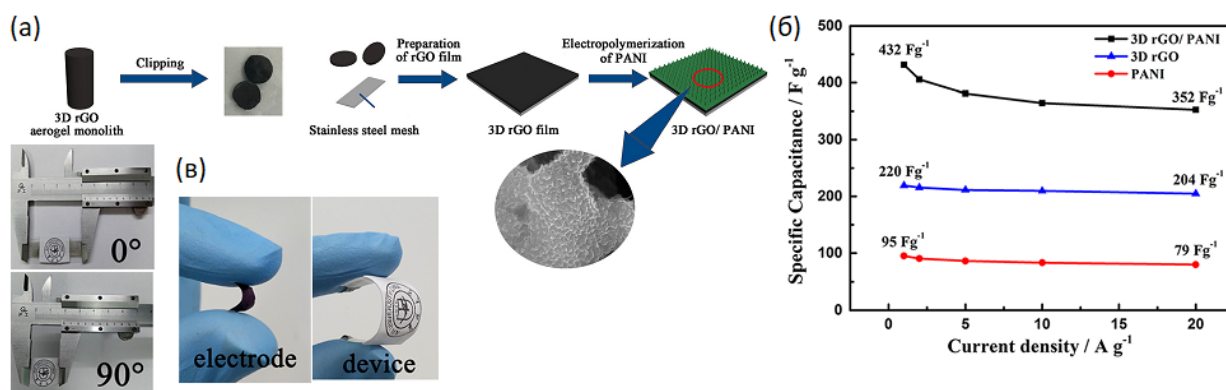


Рис. 3.6. (а) Загальна схему виготовлення гібридного rGO-PANI електроду; (б) специфічна ємність rGO, PANI та rGO-PANI композиту при різних щільностях струму у $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ електроліті; (в) гнучкість rGO-PANI електроду та модельного СК на його основі.

Інший тип гнучкого мікро СК було виготовлено на основі вуглецевих нанотрубок та PANI (MWNI/PANI нанокомпозити), шляхом послідовного нанесення хвилеподібних доріжок композиту на підкладку. Завдяки конструкційним особливостям такі мікро СК мають значну гнучкість та стійкість до деформації розтягування до 40%. Виготовлені СК володіють високою ємністю (близько $44 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$) та забезпечують щільність енергії $0,07 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ при питомій потужності $0,004 \text{ мВт} \cdot \text{г} \cdot \text{см}^{-2}$. Гальваностатичні випробовування показали значну циклічну стабільність таких пристроїв, що навіть після 20000 циклів зарядки-розрядки зберігають 87% ємності. Виготовлені мікро-СК (Рис. 3.7) можуть забезпечувати роботу світлодіоду більш як 20 хвилин навіть у стані механічного навантаження (розтягування, скручування та ін.). 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.

Ще одним перспективним напрямком практичного застосування мікро-СК є їх використання у розробці селективних газових сенсорів. Використавши описаний вище MWNI/PANI нанокомпозиті з додатковим нанесенням шару поліпіролу створено газовий сенсор на гнучкій підкладці для ідентифікації етилового спирту (Рис. 3.8). Для фіксації змін електрохімічних характеристик сенсора розроблено мікросхему та програмне забезпечення, що дозволяє проводити моніторинг етанолу у реальному часі з безпосереднім виведенням результатів на мобільний телефон. Висока селективність, чутливість детектування (не менше 1 ppm) до етанолу та характеристики розробленої інтегрованої системи (швидкість моніторингу 13 с, час відновлення для наступного аналізу 4 с) можуть стати запорукою широкого застосування цієї розробки для індивідуального моніторингу вживання алкогольних напоїв водіями або виявлення концентрацій етанолу у повітрі на промислових підприємствах.

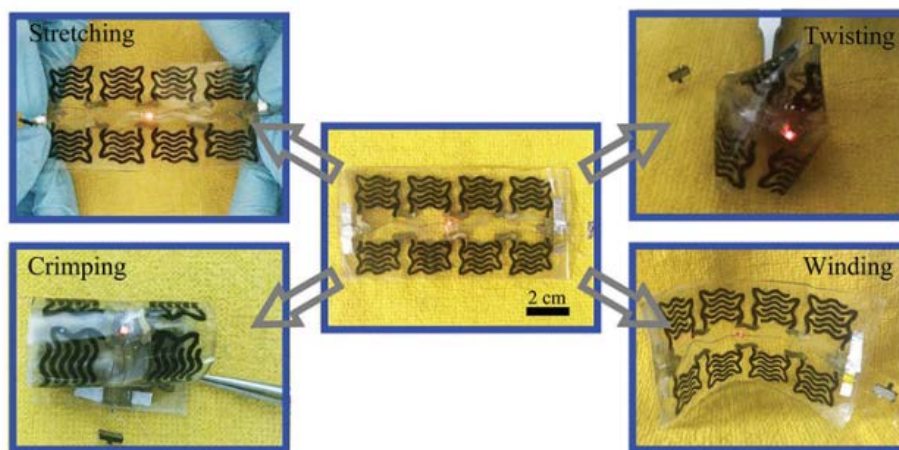


Рис. 3.7. Гнучкі мікро СК на основі MWNI/PANI, що забезпечують живлення світлодіоду при наявності механічних навантажень (розтягування, скручування, обтискання та намотування).

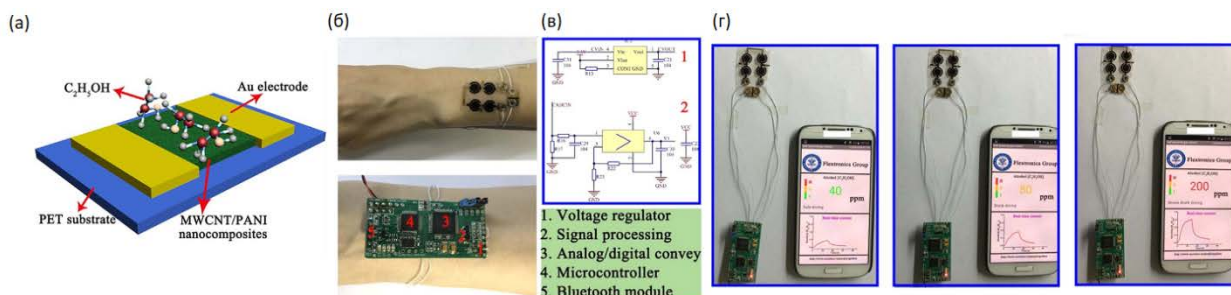


Рис. 3.8. (а) Схема етанол-газ сенсора; (б) сенсор та електронна плата; (в) основні компоненти етанол-газ сенсора; (г) приклади аналізу вмісту етанолу при поточному контролі.

У четвертому розділі роботи розглянуто створення суперконденса-

торів та енергетичних пристроїв на основі MXene-ів. Ефективність СК в першу чергу визначається природою матеріалу електродів. Серед нових матеріалів, що запропоновані для сучасних СК за останні роки слід відмітити широке застосування 2D графеноподібних карбідів (та/або нітридів) перехідних металів загального складу $M_{n+1}X_n$, які прийнято позначати як MXene-и. 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. Одно- та декілька шарові нанопластили MXene 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 ультразвукового оброблення. Хоча зовнішня поверхня таких наночарів може пасивуватися гідрофільними функціональними групами, такі утворення продовжують зберігати високу та стабільну електропровідність у порівнянні з іншими матеріалами-аналогами. Крім того, швидка інтеркаляція–деінтеркаляція іонів між шарами MXenes може бути вигідно використана для поліпшення питомої щільності енергії та питомої потужності у СК.

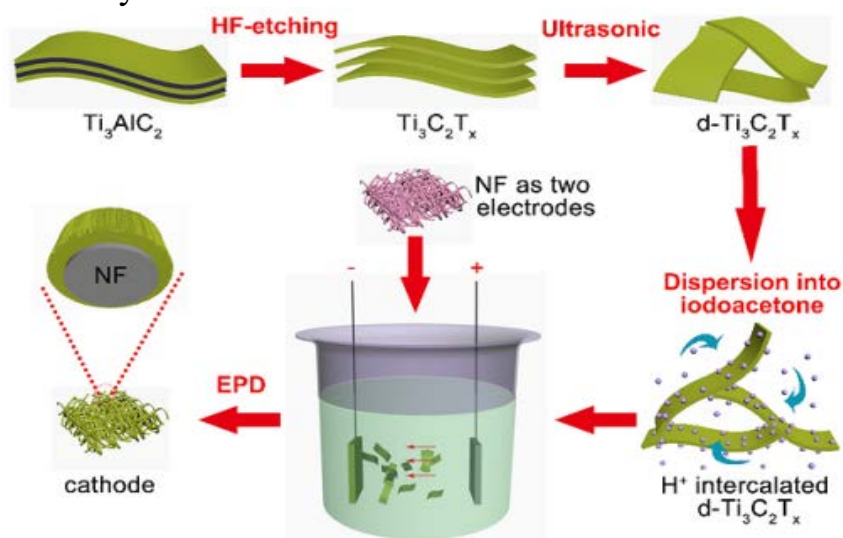
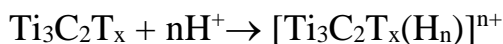


Рис. 4.1. Загальна схема одержання $Ti_3C_2T_x$ MXene та виготовлення електроду на його основі.

Для виготовлення електродів було використано різні типи MXene-ів, а також їх композити з rGO. Загальну схему синтезу MXene-ів та їх нанесення на запінений нікель (NF) як струмопровідну підкладку наведено на Рис. 4.1. В якості вихідної сполуки використовували змішаний карбід Ti_3AlC_2 , обробка якого розчином HF призводить до селективного витравлювання атомарних шарів алюмінію з утворенням періодичних 2D структур $Ti_3C_2T_x$, що було підтверджено результатами СЕМ та ПЕМ досліджень (Рис. 4.2). Подальше розділення наведених шаруватих утворень проведено шляхом ультразвукової обробки. Отримані 2D сітки зберігають початкову гексагональну симетрію структури, а на їх поверхні локалізовано декілька

типів функціональних груп ($-\text{OH}$, $-\text{O}$, $-\text{F}$). Відповідно, загальний склад одержаних 2D нанопластівців описує формула $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x(\text{OH})_y\text{F}_z$. Наявність зазначених функціональних груп при електроосажденні плівок MXene-ів сприяє окисним процесам, що призводить до руйнування структури. Для запобігання цьому процесу та створення стабільної системи, 2D нанопластівці $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x(\text{OH})_y\text{F}_z$ диспергували в ацетоні та протонували з використанням йод-ацетону, у відповідності до наступних схем хімічних перетворень:



Така додаткова функціоналізація дозволила отримати стабільні органічні колоїди $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ нанопластівців, які були використані для нанесення MXene-у на NF підкладку. Цей підхід забезпечив формування рівномірного шару $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ нанопластівців на поверхні без використання додаткових зв'язуючих компонентів (Рис. 4.3).

Електрохімічні дослідження виготовлених $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{NF}$ електродів проводили з використанням лужного електроліту (1 М КОН).

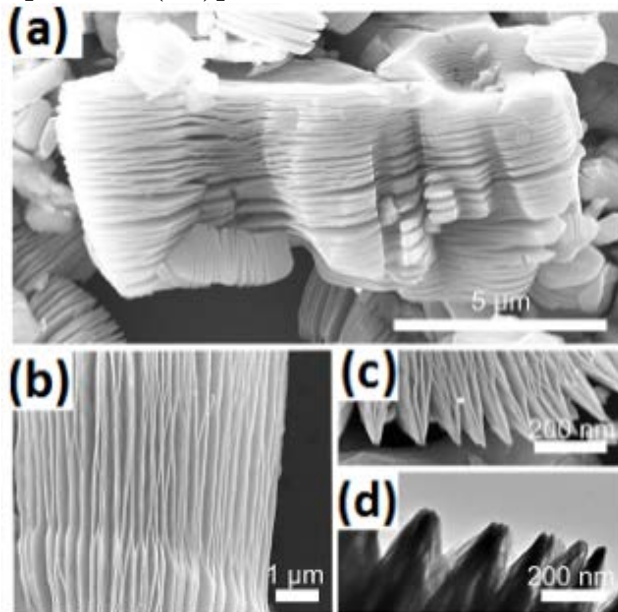


Рис. 4.2. (а–с) СЕМ та (d) ПЕМ мікрофотографії $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

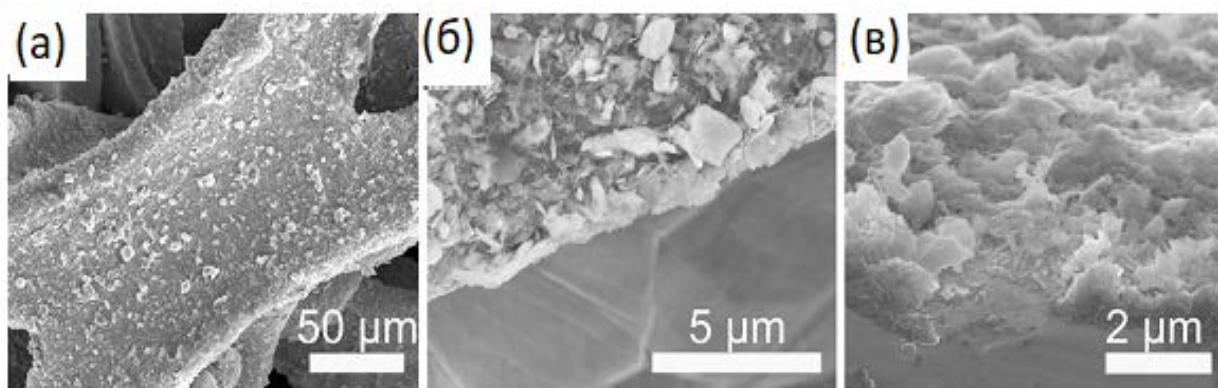


Рис. 4.3. (а–в) СЕМ мікрофотографії $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ нанопластівців на поверхні NF.

Як видно з Рис. 4.4, специфічна ємність для $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ матеріалу на NF електроді суттєво вища в порівнянні з аналогічними MXene-ми

виготовленими з використанням традиційних зв'язувальних компонентів. Для оцінки циклічної стійкості зарядка–розрядка $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{NF}$ електродів було зібрано серію плоских СК з симетричним типом комірки (Рис. 4.5а). Такі пристрої показали збереження специфічної ємності на рівні 100% навіть після 10000 циклів зарядки–розрядки, що демонструє Рис. 4.5б.

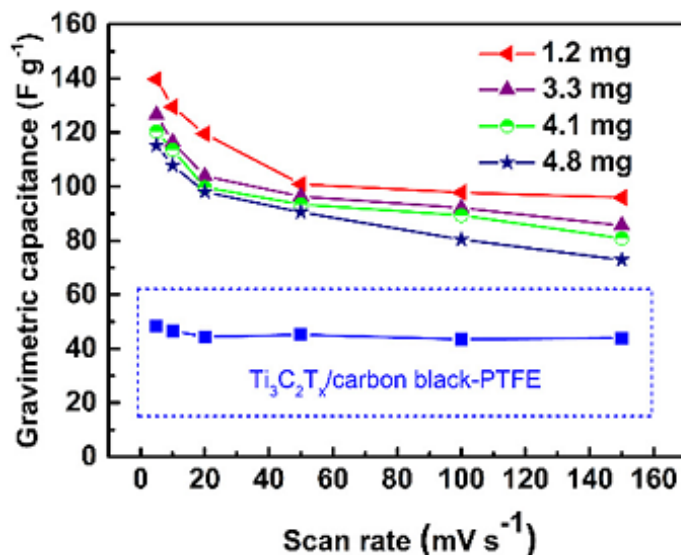


Рис. 4.4. Специфічна ємність $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{NF}$ електроду з різною кількістю завантаження $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ матеріалу і електроду на основі $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, що виготовлений традиційним методом.

Створення композиту на основі rGO та $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (rGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ композит) передбачало використання відновленого оксиду графену як зв'язувального електрохімічно активного компоненту для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-у з метою виготовлення гнучкого твердотілого СК. Шлях одержання такого композиту схематично наведено на Рис. 4.6. Об'ємна та специфічна ємність отриманих rGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ плівок (вимірювання проводили у розчині 6 М КОН) досягала значень $370 \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-3}$ та $405 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$, відповідно. Такі високі значення можуть бути пов'язані з синергетичним ефектом для rGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ композиту. Зібрані симетричні СК (з використанням желеподібного електроліту на основі полівінілового спирту та КОН) мають специфічну щільність енергії $63 \text{ мВт}\cdot\text{год}\cdot\text{см}^{-3}$ при специфічній питомій потужності $0,06 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-3}$. При цьому їх ємність практично не змінюється після 10000 циклів зарядка–розрядки (щільність струму $5 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$).

Для виготовлення інтегрованого пристрою перетворення та зберігання енергії гнучкі СК на основі rGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ композиту було поєднані з тонким сонячним елементом (Рис. 4.7). Випробовування такого пристрою протягом 108 годин показали збереження ємності для СК на рівні 98,6% (більш ніж 20000 циклів зарядка–розрядка). Таким чином, запропоновані пристрої мають значний потенціал практичного використання для автономних електронних систем.

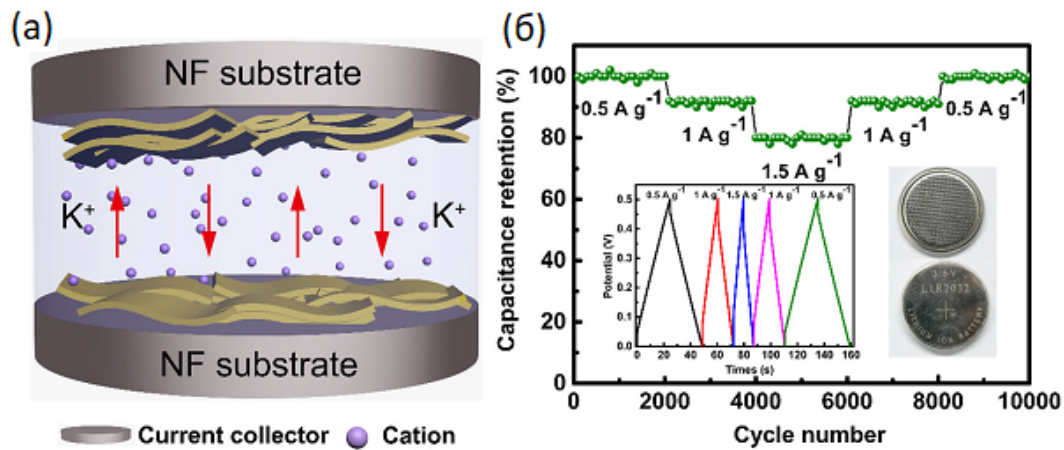


Рис. 4.5. (а) Схема процесу зарядка-розрядка в симетричному СК з $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{NF}$ електродами; (б) циклічні випробовування виготовлених СК за різних значень густини струму (маса $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ матеріалу на кожному електроді 5,6 мг).

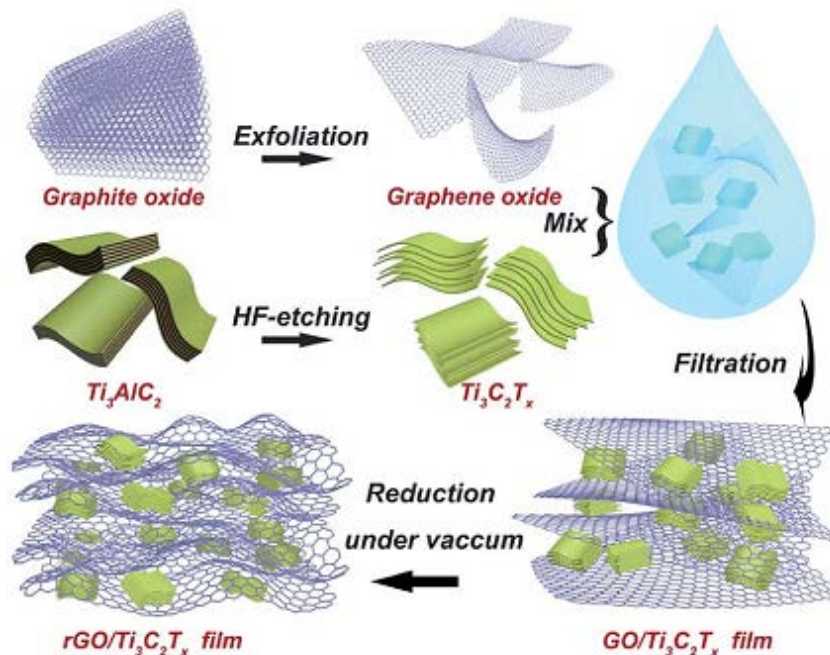


Рис. 4.6. Загальна схема отримання $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ композиту.

У п'ятому розділі розглянуто оксидні наноструктури та композити для гібридних СК. На сьогодні вважається, що підвищення щільності енергії для СК може бути досягнуто двома способами: збільшення вікна робочої напруги шляхом проектування асиметричних суперконденсаторів (АСК) та використання електродних матеріалів не вуглецевої природи (оксидів, гідроксидів, сульфідів полівалентних металів, струмопровідних полімерів та ін.) з метою підвищення специфічної ємності. Одними з основних кандидатів на роль активного електродного матеріалу у АСК є сполуки перехідних d -металів (феруму, мангану, кобальту, нікелю), що обумовлено можливістю

отримання різних валентних станів для зазначених металів. Однак, висока електрохімічна продуктивність для таких сполук можлива лише при значній площі їх поверхні та забезпеченні ефективного перенесення струму між активною речовиною і струмоприймачем. Для вирішення цих питань у роботі було застосовано два підходи: безпосереднє отримання наноструктури оксидів *d*-металів на поверхні колектору струму та створення композитів наноформ оксидів з високопровідними матеріалами.

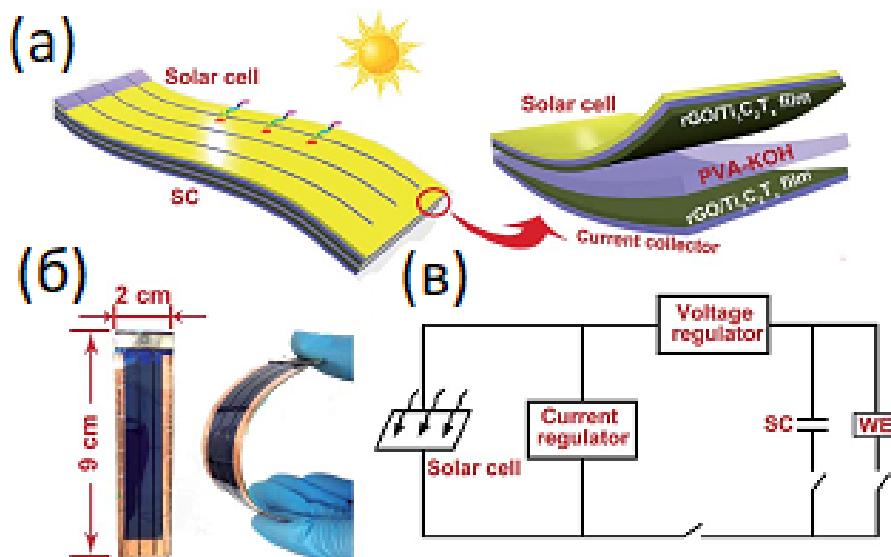
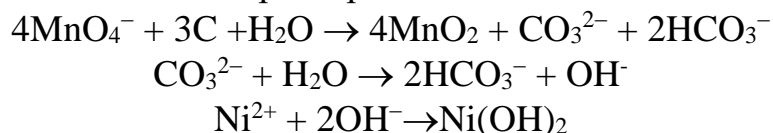


Рис. 4.7. (а) Схема гнучкого інтегрованого пристрою перетворення та зберігання енергії; (б) фотографії зібраного пристрою; (в) схема пристрою.

Нанорозмірну форму $\delta\text{-MnO}_2$ було одержано безпосереднім нарощуванням за різних температур ($30\text{--}50^\circ\text{C}$) пористих наночарів оксиду на запіненому нікелі (NF) у водних розчинах ацетату мангану в присутності хелатуючого реагенту (EDTA), лугу (NaOH) та окисника ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Ключовими параметрами, які впливають на морфологію отриманих наночарів $\delta\text{-MnO}_2$ є температура та час реакції, що було з'ясовано за результатами СЕМ та ТЕМ досліджень. Зменшення температури (30°C) та подовження часу осадження (з 0,5 до 12 год.) сприяють формуванню вертикально орієнтованих наночарів з високою однорідністю та щільністю покриття NF підкладки. Подальші електрохімічні дослідження створених електродів (в якості електроліту використано 1 М розчин Na_2SO_4) показали, що саме така морфологія забезпечує максимальну специфічну ємність ($325\text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при щільності струму $1\text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$, Рис. 5.1), високу циклічну стійкість (втрата ємності не перевищує 15% після 1000 циклів зарядка-розрядка за швидкості сканування $30\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$), а також найкращу провідність ($R_s = 0,36\ \Omega$). Простота виготовлення, незначна собівартість і відмінні електрохімічні властивості 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 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. $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$ (MN композит) одержано в умовах гідротермального синтезу в присутності NF/AB підкладки (MN-NF/AB електрод), що відповідало наступним схемам хімічних перетворень:



Також за тих же умов були отримані чисті MnO_2 наноструктури у відсутності йонів нікелю (M-NF/AB електрод). Схеми цих процесів і СЕМ мікрофотографії отриманих покриттів наведено на Рис. 5.2. Зростання оксидної суміші $\text{MnO}_2\text{-Ni(OH)}_2$ відбувається за рахунок водневих зв'язків, що мають безпосередній вплив на геометрію 3D наноструктури. Якщо у випадку M-NF/AB електроду MnO_2 наноструктуровано шаруватим чином, то присутність гідроксиду викликає ріст переплетення наношарів з їх пріоритетною орієнтацією перпендикулярно до підкладки. Останній варіант росту 3D наноструктури сприяє збільшенню її загальної поверхневої площі, що було підтверджено експериментальними вимірюваннями сорбції азоту.

Електрохімічні випробовування отриманих електродів проведено в 1 М розчині КОН. Серед виготовлених електродів MN-NF/AB електрод продемонстрував суттєво кращі ємнісні характеристики ($4,86 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ та $10,15 \text{ Ф}\cdot\text{cm}^{-2}$, Рис. 5.3а). Такі характеристики з однієї сторони пояснюються більш розвиненою площею поверхні MN-нанокомпозиту, а з іншої зумовлені можливістю реалізації на електроді електрохімічних процесів із залученням іонів різного типу, як схематично показано на Рис. 5.3б. Для зібраних пристроїв АСК з використанням MN-NF/AB були отримані значення $3,62 \text{ мВт}\cdot\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ та $11 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-3}$ (Рис. 5.3в), причому випробовування циклічної стійкості у процесі зарядка-розрядка показали збереження 86% ємності після 10000 циклів. Такий результат показує, що принцип використання різних електрохімічно активних оксидів/гідроксидів у межах однієї наноструктури

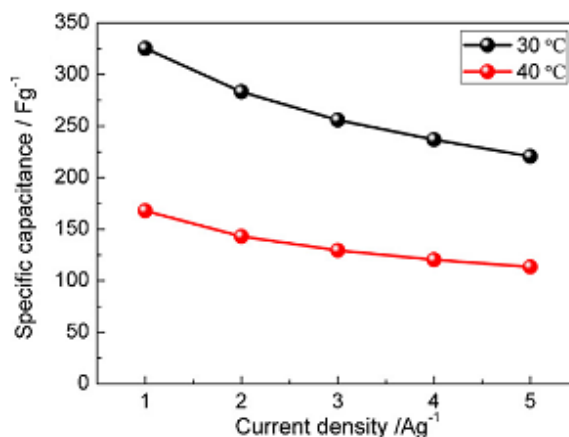


Рис. 5.1. Специфічна ємність за різної щільності струму $\delta\text{-MnO}_2\text{-NF}$ електродів, що виготовлені при різних температурах нанесення нанопокриття $\delta\text{-MnO}_2$.

може стати вдалим шляхом для покращення характеристик гібридних суперконденсаторів.

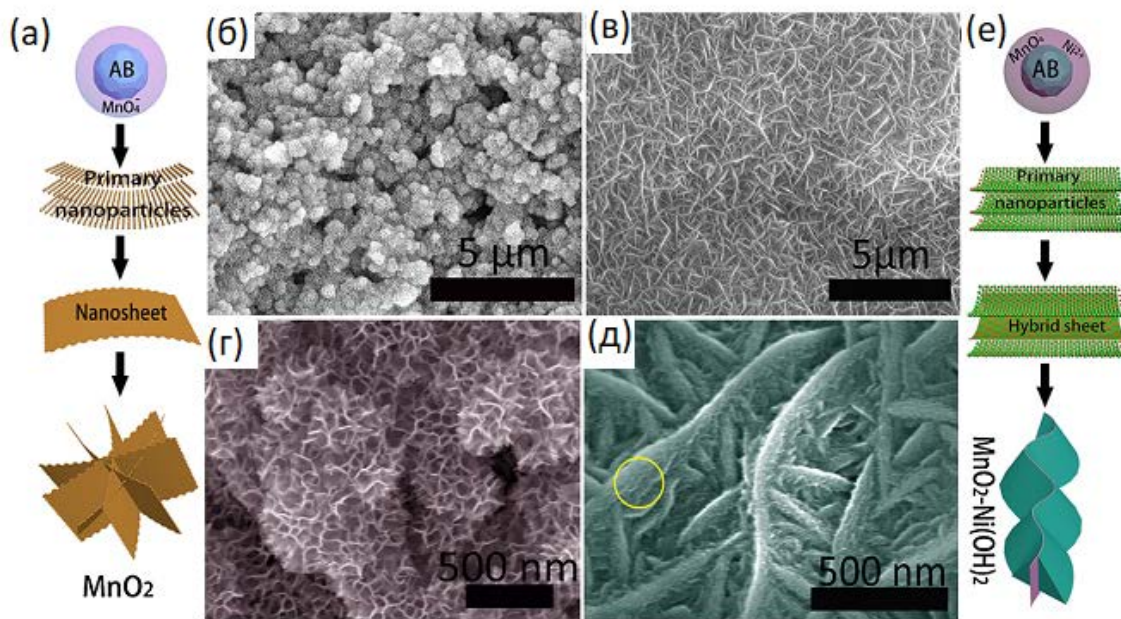


Рис. 5.2. Загальна схема отримання M-NF/AB (а) і MN-NF/AB (е) та мікрофотографії СЕМ виготовлених електродів (б–д).

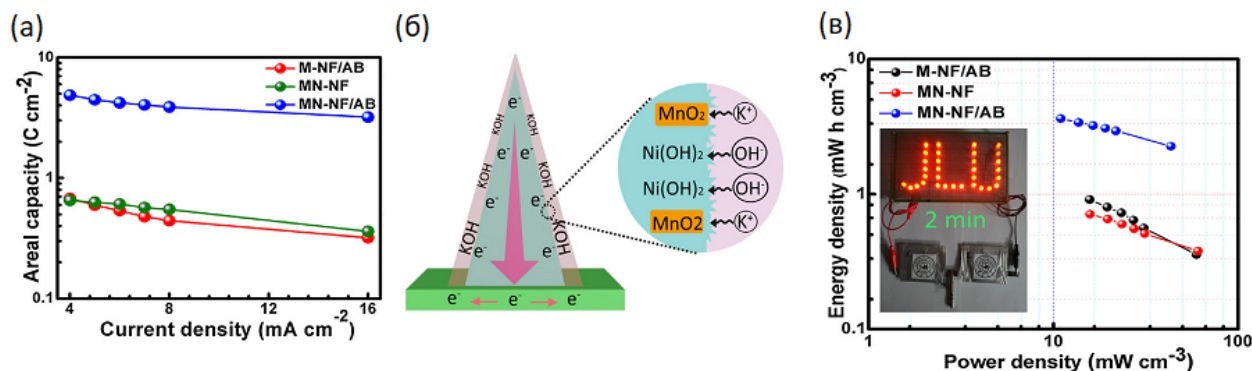
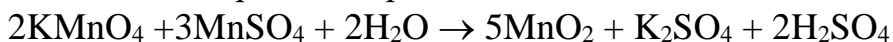


Рис. 5.3. (а) Залежності ємнісні виготовлених електродів від щільності струму; (б) принцип взаємодії катіонів і аніонів електроліту з різними типами активних центрів для MN-NF/AB електроду; (в) питома щільність енергії та питома потужність для АСК на основі MN-NF/AB електроду.

При створенні композитів нанотрубок оксидів із провідними та високоємнісними матеріалами для АСК розглянуто низку можливих варіантів. Як вже було показано у попередніх розділах, поліаніліни (PANI) 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 MnO_2 було проведено з метою усунення цього недоліку. Загальна схема отримання такого композиту наведено на Рис. 5.4а. На першому етапі були синтезовані гідротермальним методом MnO_2 нанотрубки

(рис. 5.4б), відповідно до рівняння реакції:



Далі гібридні нанокompозити було отримано шляхом змішування кислих водних суспензій MnO_2 нанотрубок та аніліну і ацетиленової сажі (кількість АВ варіювали у пропорціях типу PANI–0%AB, PANI–2,5%AB, PANI–5,0%AB та PANI–7,5%AB) при 0°C (Рис. 5.4а). Одержані в такий спосіб гібридні нанотрубки композиту (Рис. 5.4в) були відділені центрифугуванням та висушені у вакуумі.

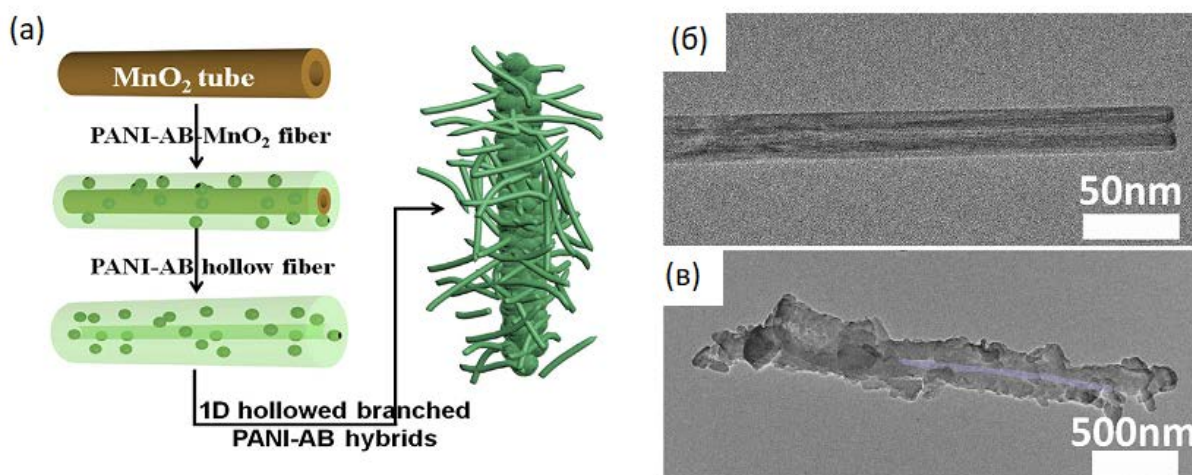


Рис. 5.4. (а) Схема отримання та механізму росту нанотрубок PANI–AB з порожнисто розгалуженою системою; (б) ПЕМ мікрофотографія MnO_2 нанотрубок; (в) ПЕМ мікрофотографія 1D PANI–AB нанокompозиту.

Дослідження електрохімічних характеристик для електродів на основі отриманих композитів проводили у кислому середовищі (як електроліт використано 1 М розчин H_2SO_4). Проведені електрохімічні тести показали, що гібридні нанокompозити володіють значно більшою стійкістю по відношенню до циклічної зарядки–розрядки у порівнянні з СК на основі чистого PANI (в умовах CV циклювання при швидкості сканування $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ вони зберігають 86% ємності після 1000 циклів). Наприклад, гібридний наноматеріал PANI–5,0%AB демонструє набагато кращу електрохімічну продуктивність ($520 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ за щільності струму $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) у порівнянні з чистим PANI ($271 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, щільність струму $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$). Більш того, зібрана комірка СК на основі PANI–5,0%AB електроду зберігає 80% ємності навіть після 5000 циклів зарядка–розрядка. Виняткову стабільність таких гібридних електродів слід пояснювати наступними двома факторами: 1) 1D порожнистий характер наноструктури забезпечує значну площу контакту для процесу інтеркаляції протонів для активного матеріалу; 2) наявність наночастинок АВ у гібридному електроді сприяє виникненню тривимірних електропровідних каналів, які забезпечують електронний транспорт під час процесу зарядка–розрядка. Слід також відмітити, що зібрані на основі гібридних сполук СК (електрод типу PANI–5,0%AB) мають багатообіцяючі характеристики, що навіть при високій густині струму ($10 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) сягають значень $6,32 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$ і

14,1 Вт·год·кг⁻¹.

Наступним об'єктом досліджень були змішані пористі CoO/Co₃O₄ наноккомпозити, що було отримано у вигляді агломератів наночастинок із середнім діаметром 5 ± 2 нм (пористість поверхні було підтверджено результатами BET вимірювань, що показали високу наявну площу поверхні близько 186 м²·г⁻¹). Їх синтез проводили шляхом взаємодії ацетату кобальту з гідроксидом натрію в розчині абсолютного етанолу, з подальшим виготовленням композитного матеріалу на основі отриманих наночастинок CoO/Co₃O₄, ацетиленової сажі та дисперсного політетрафлуоретилену (PTFE), які змішували у масовій пропорції 8:1:1. Для таких електродів вимірювання специфічної ємності показали значення 451 Ф·г⁻¹ (щільність струму 1 А·г⁻¹), що суттєво вище у порівнянні з електродами на основі чистого CoO (203 Ф·г⁻¹) при такій же щільності струму. При цьому специфічна ємність електродів зберігається на рівні 100% навіть після 2000 циклів зарядка-розрядка. Зібраний АСК на основі дослідженого електроду показав хороші значення характеристик у рамках потенціалів 1,4 В (140 кВт·кг⁻¹ і 10,52 Вт·год·кг⁻¹), що вказує перспективу його практичного використання у мікросуперконденсаторах.

У шостому розділі описано особливості отримання та результати досліджень наноструктурованих каталізаторів. В якості ефективних і стабільних біфункціональних електрокаталізаторів розкладу води розглянуто Ni–Co-фосфіди. Нанодропи та нанолісти Co₂P, Ni₂P та NiCoP були отримані на поверхні запіненого нікелю (NF) у дві стадії. Спочатку наноструктури Ni–Co-карбонат гідроксидів вирощували на поверхні NF методом гідротермального синтезу (взаємодія розчинів нітратів металів з карбамідом при 120°C в присутності фториду амонію). Показано, що на морфологію наноструктури (1D загострені нанодропи чи 2D нанолісти, Рис. 6.1а–в) можна впливати варіюючи концентрації карбаміду та NH₄F у розчині. На другій стадії синтезу проводилася фосфоризація Ni–Co-карбонат гідроксидів фосфіном в атмосфері аргону при 300°C, що не призводило до порушення наноструктури (Рис. 6.1г).

Електрохімічні дослідження показали, що виготовлені за описаною схемою електроди проявляють надзвичайно високу каталітичну активність та стабільність як у реакції виділення кисню (ORE), так і при виділенні водню (HER), Рис. 6.1д. Найкращий результат отримано для 1D наноструктури (загострені нонодроти діаметром 80–150 нм, Рис. 6.1г) біметалічного фосфіду NiCoP: в 1 М розчині KOH при щільності струму 100 мА·см⁻² перенапруги склали 197 і 370 мА для реакції HER та ORE, відповідно. Таку високу каталітичну ефективність обумовлюють одразу декілька факторів, а саме: особливість форми та однорідна щільність розміщення нанодротів на поверхні NF, що забезпечує швидкий електронний транспорт до струмоприймача; синергічним ефектом, який виникає завдяки поєднанню

нікелю і кобальту у каталізаторі; виникненням «вторинних» (метал-фосфатних) електрокаталізаторів на поверхні NiCoP.

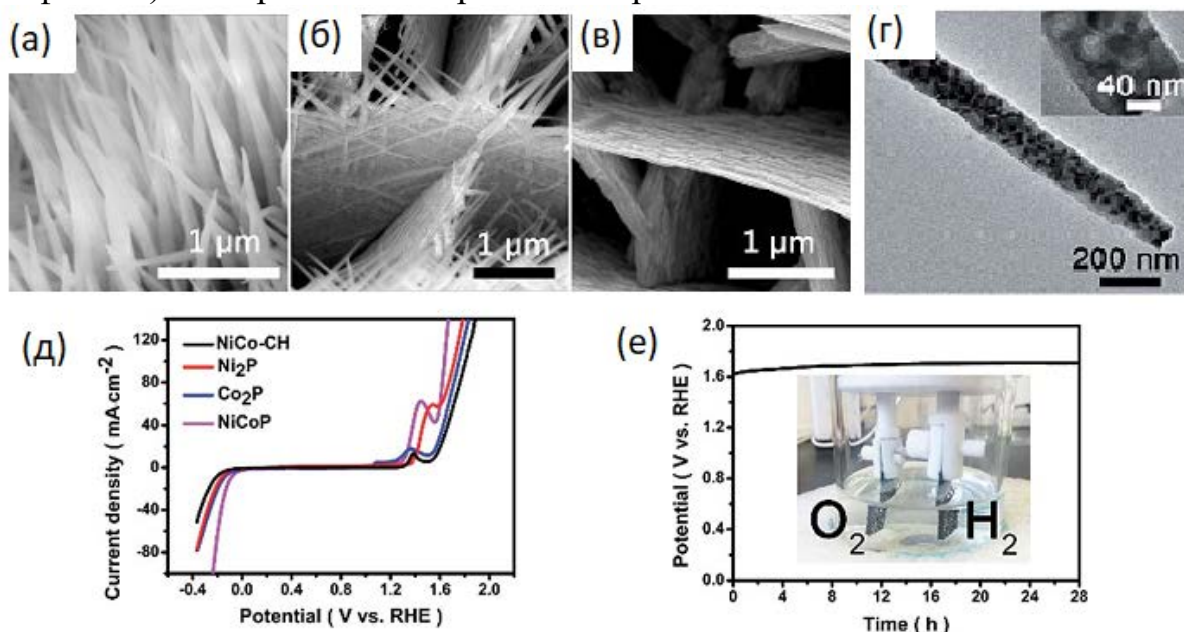


Рис. 6.1. (а–в) СЕМ зображення Ni–Co-карбонат гідроксидів з 1D (нанодрти) і 2D (нанолисти) структурою; (г) ПЕМ зображення NiCoP нанодротів діаметром 80–150 нм; (д) поляризаційні криві електродів на основі Ni–Co–P нанодротів у HER і OER системі у варіанті трьохелектродної схеми (1 М КОН, швидкість сканування 1 мВ·с⁻¹); (е) стабільність у часі електролізу для електродної пари NiCoP/NF||NiCoP/NF при густині струму 20 мА·см⁻².

Електролізна комірка, виготовлена на основі описаного електрокаталізатора як аноду і катоду, при щільності струму 20 мА·см⁻² потребує напругу 1,64 В і показує відмінну електрохімічну стабільність (не менше 28 год.), Рис. 6.1е.

Вважається, що фотокаталіз розкладу води на водень і кисень може стати одним з найбільш перспективних способів перетворення сонячної енергії, однак ефективність даного процесу залишається низькою. Для подальшого вдосконалення і підвищення ефективності фотокаталізаторів води в роботі запропоновано нову стратегію створення фотоанодів — 3D гетероструктури на основі BiVO₄/Fe (Ni_{1-x}Fe_x і Co_{1-x}Fe_x)-LDH (LDH — шаруваті подвійні гідроксиди). Принцип інтерфейс-інженерії при створенні таких фотоанодів полягав у послідовному вирощуванні BiVO₄ плівок (з використанням гідротермального синтезу) з подальшим нанесенням шару LDH (електрохімічний метод), як показано на Рис. 6.2. Таке комбінування наночарів, у порівнянні з чистим BiVO₄, призвело до значного пониження перенапруги реакції OER (320 мВ), що приблизно в чотири рази підвищило ефективність реакції виділення кисню, Рис. 6.3а. Теоретичні розрахунки (DFT) показали, що поліпшення фотокаталізу для OER в основному відбувається за рахунок посилення поглинання світла, зростання міжфазового перенесення фотогенерованого заряду у фотоаноді та

поліпшення кінетики окиснення води на поверхні електроду (Рис. 6.36).

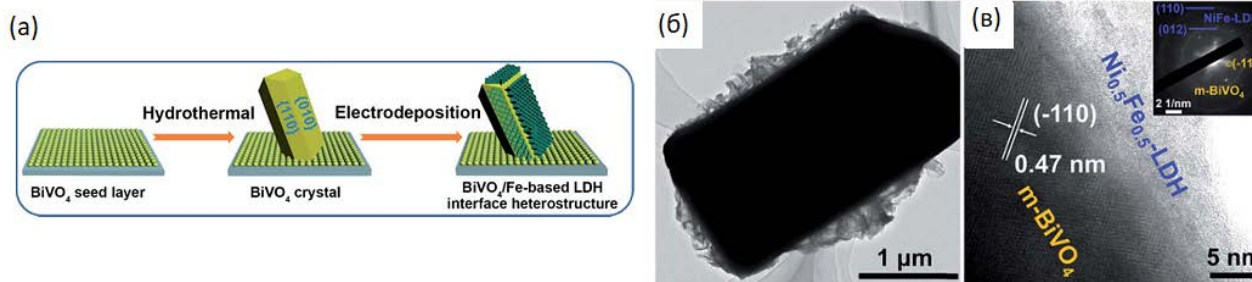


Рис. 6.2. (а) Схема, що демонструє послідовність створення $\text{BiVO}_4/\text{Fe-LDH}$ гетероструктури; (б) ПЕМ і (в) ВРПЕМ зображення $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-LDH}$.

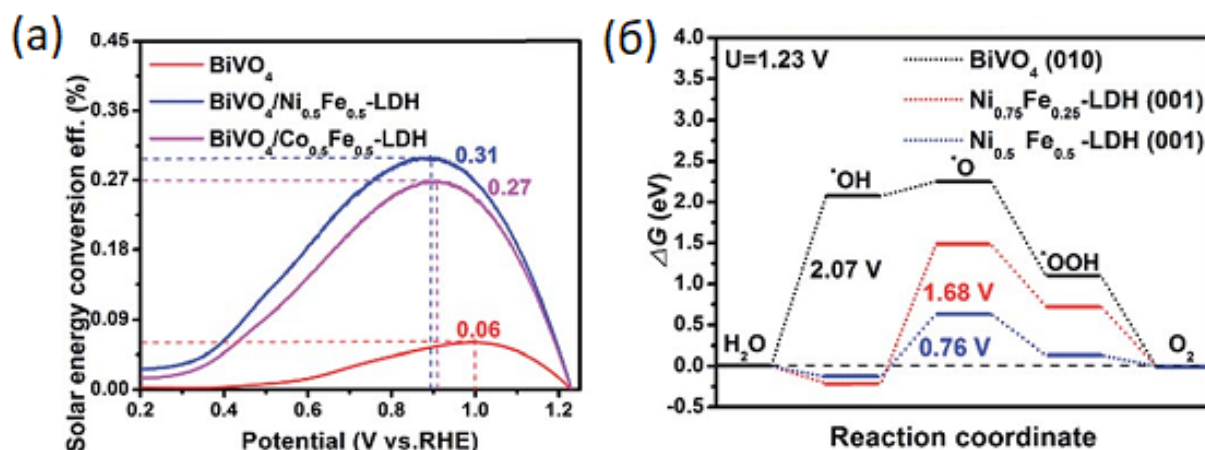


Рис. 6.3. (а) Ефективність перетворення сонячної енергії для BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-LDH}$ та $\text{BiVO}_4/\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-LDH}$ (усі дані отримано для 0,5 М розчину Na_2SO_4); (б) діаграма вільної енергії Гібса реакції виділення кисню для BiVO_4 і $\text{BiVO}_4/\text{NiFe-LDH}$.

Актуальною проблемою енергетичної сфери залишається питання шкідливих викидів у атмосферу, зокрема нітрозних газів та оксиду карбону (II). Відповідно, для пошуку ефективних каталізаторів відновлення чи окиснення зазначених газів було розглянуто низку оксидних систем, які одержано у наноформі з використанням різних синтетичних підходів. Каталізатори окиснення залишкової сажі та NO_x газів зі складом $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0-0,15$) отримано шляхом сумісного спалювання сумішей нітратів металів та карбаміду. Як результат, було синтезовано наночастинки мезопористої кераміки зі шпінелевим типом структури (Рис. 6.4). Заміщення кобальту церієм у CoCr_2O_4 призводить до помітного впливу на активність каталізаторів відносно одночасного окиснення сажі і NO (утворюються як наслідок згоряння дизельного палива). Найкращий результат було знайдено для нанокераміки $\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Cr}_2\text{O}_4$: при температурі 445°C відбувається 90% конверсія сажі та 70% NO , відповідно. Як було з'ясовано, такий результат пов'язано з деформацією структури шпінелі зі збільшенням концентрації вакансій Оксигену, що сприяє рухливості іонів Оксигену і підвищує окисно-відновну спроможність каталізатору.

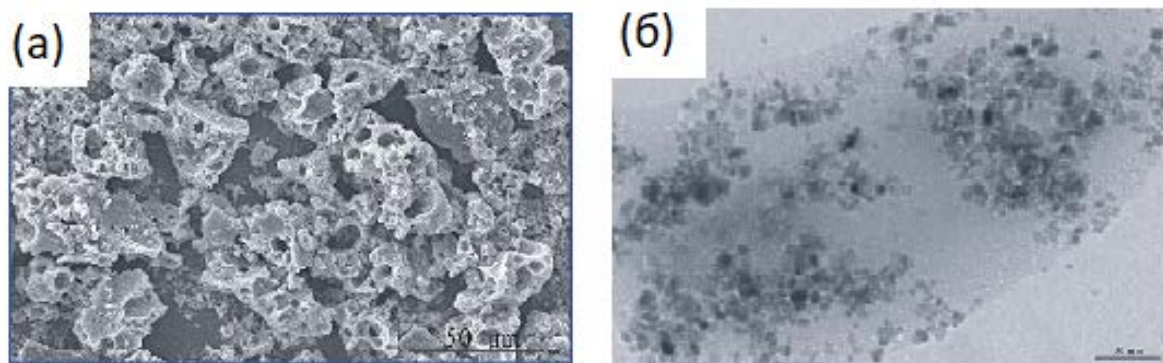


Рис. 6.4. (а) СЕМ і (б) ПЕМ зображення $\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Серію WO_3/TiO_2 каталізаторів розкладу NO_x газів було одержано з використанням золь-гель методу. Дослідження будови та морфології отриманих наночастинок (Рис. 6.5а) показали рівномірний розподіл WO_3 (до 30 мас.%) у матриці TiO_2 . Отриманні каталізатори мають високу каталітичну активність щодо перетворення NO в температурному інтервалі $350\text{--}600^\circ\text{C}$ (Рис. 6.5б). Найкращі характеристики зафіксовано для каталізатору $\text{WO}_3(25\%)/\text{TiO}_2$, який забезпечує приблизно 90% розклад NO за температур $350\text{--}600^\circ\text{C}$. Також було виготовлено та досліджено інший тип каталізатору селективного відновлення NO_x , створеного на основі оксидів $\text{CeO}_2\text{--}\text{WO}_3$ (CeW каталізатор). Новий CeW каталізатор не тільки не поступається його промислового прототипу $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3/\text{TiO}_2$, а й має низку переваг. Аналіз отриманих експериментальних результатів і проведених теоретичних розрахунків (DFT) виявили, що CeW каталізатор є більш стійким до деактивації каталітичної активності у наслідок накопичення йонів лужних металів (Рис. 6.6). Більш того, каталітична активність CeW каталізатора може бути відновлено на 90% при його промиванні гарячою водою.

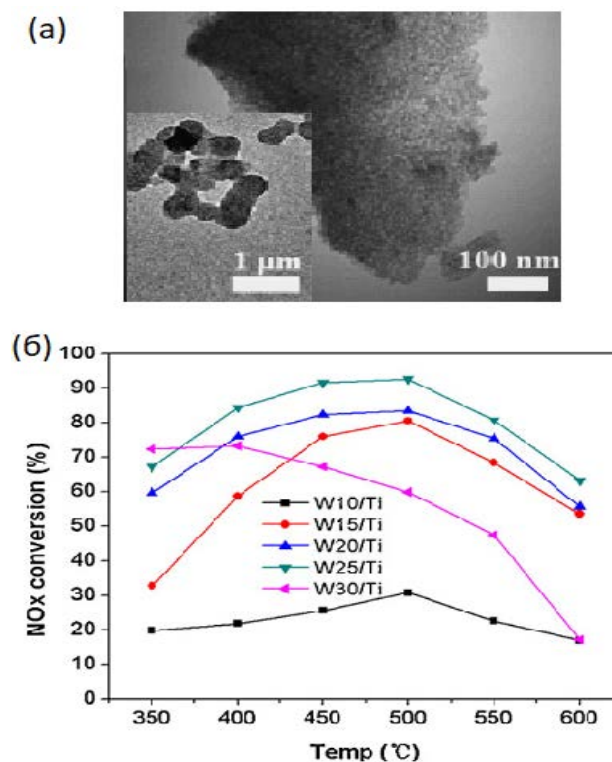


Рис. 6.5. (а) ПЕМ зображення наночастинок $\text{WO}_3(25\%)/\text{TiO}_2$; (б) каталітична активність щодо руйнації NO_x для каталізаторів $\text{WO}_3(m)/\text{TiO}_2$ з різним вмістом WO_3 .

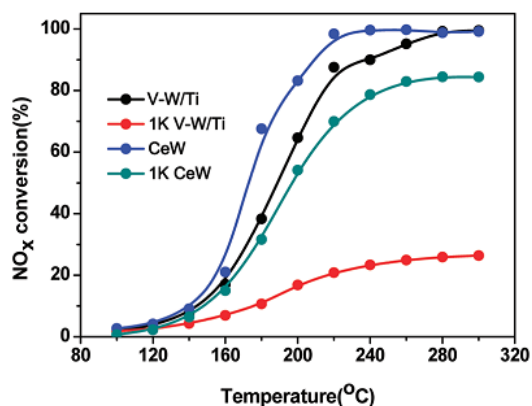


Рис. 6.6. Каталітична активність промислового $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ (V-W/Ti) і одержаного CeO_2-WO_3 (CeW) каталізаторів, а також відповідних каталізаторів, що «отруєно» йонами калію (1%мас.).

Для процесу каталітичного перетворення CO до вуглекислого газу у роботі також розглядалися наноструктуровані металічні каталізатори. Синтез дендритоподібних наноструктур металічного ірідію проводили відповідно до схеми, яка наводиться на Рис. 6.7а, а тип підкладки для наночастинок варіювали: змішановалентний гідроксид $Fe(OH)_x$, Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 . Дослідження каталітичної активності окиснення CO, виявило, що отримані каталізатори переважають промисловий прототип (Рис. 6.7б); важливо відмітити, що використання підкладки $Fe(OH)_x$ значно знижує температуру повного окиснення CO на каталізаторі аж до 120°C.

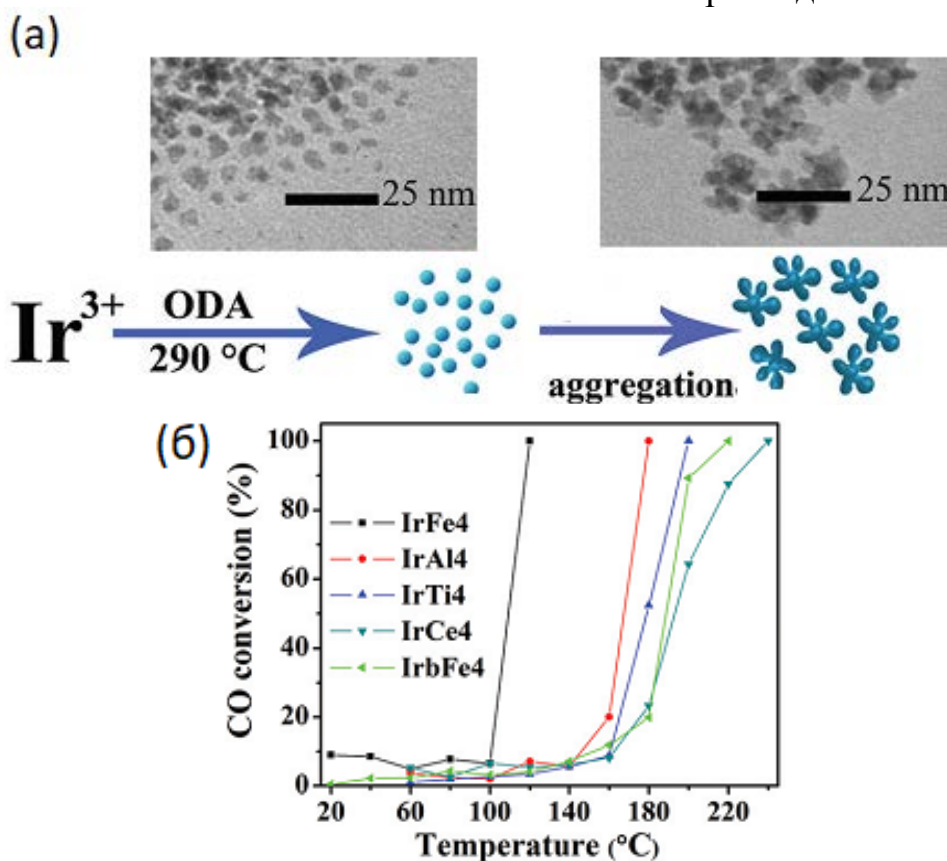


Рис. 6.7. (а) Схема синтезу дендритоподібних наночасточок ірідію; (б) каталітична активність окиснення CO наноіридєм, що нанесений на різні типи підкладок (позначення Fe, Al, Ti, C відповідають підкладкам $Fe(OH)_x$, Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2) та промислового каталізатора (чорний ірідій) на $Fe(OH)_x$.

У цьому розділі розглянуто результати експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків для низки наноматеріалів із особливими оптичними, люмінесцентними та напівпровідниковими властивостями, які мають перспективи подальшого використання в енергоперетворювальних чи енергозберігаючих технологіях.

Оксидні матеріали, що леговано іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), мають великий потенціал застосування в якості люмінофорів для енергозберігаючих технологій. Наноструктурованість таких матеріалів дозволяє суттєво збільшити співвідношення їх поверхні до об'єму, що значним чином може поліпшити певні оптичні характеристики. У роботі ефективність такого підходу розглянуто для подвійних молібдатів $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, що було леговано йонами Eu^{3+} або парами йонів РЗЕ ($\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ чи $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$). Використання поліметилметакрилатного темплату (Рис. 7.1а) та соль-гель методу дозволило отримати упорядковані 3D об'ємні наноструктури легованих подвійних молібдатів (Рис. 7.1б) у межах зазначених нижче складів: $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,12, 0,16$), $\text{NaY}_{0,99-x}(\text{MoO}_4)_2 : 1\%\text{Tb}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0-0,06$), $\text{NaY}_{0,98-x}(\text{MoO}_4)_2 : 2\%\text{Er}^{3+}, x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0-0,4$). Результати рентгенофазового аналізу підтвердили одержання монофазних зразків з тетрагональним типом структури чистого $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ та розміром кристалітів близько 20 нм. Зразки того ж самого складу, однак з механічно зруйнованою 3D наноструктурою, було використано як еталонні (REF зразки) при проведенні оптичних досліджень.

Як видно з Рис. 7.2а, інтегральна інтенсивність люмінесценції для зразків наноструктурованого $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : x\text{Eu}^{3+}$ суттєво підвищується у порівнянні з еталонними зразками. При цьому також ефективно пригнічується концентраційне гасіння люмінесценції (відбувається зсув максимуму інтенсивності вторинного випромінювання від вмісту європію (III) у зразках), що пов'язано з розмірними ефектами. Крім того, залежність спонтанної швидкості випромінювання для $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ переходів в залежності від концентрації йонів Eu^{3+} для наноструктурованого матеріалу уповільнюється, що демонструє Рис. 7.2б. Подібна ситуація також спостерігається і при подвійному легуванні $\text{Tb}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$. У спектрах таких

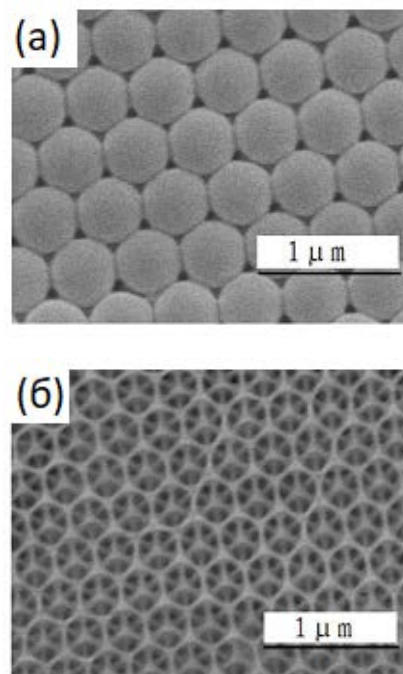


Рис. 7.1. (а) Фотографії СЕМ поліметилметакрилатного темплату та (б) створеної 3D об'ємної наноструктури $\text{NaY}_{0,99}(\text{MoO}_4)_2 : 1\%\text{Eu}^{3+}$.

зразків одночасно присутні найбільш інтенсивні смуги емісії від іонів Tb^{3+} ($^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$ при 546 нм і $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_4$ при 580 нм) та Eu^{3+} ($^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ при 598 нм і $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ при 619 нм). Зі зростанням концентрації іонів Eu^{3+} інтенсивність смуги $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$ (546 нм) поступово зменшується, тоді як випромінювання $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_J$ ($J = 0\text{--}4$) зростає завдяки передачі енергії з іонів Tb^{3+} до Eu^{3+} . Для переходу $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$ усі криві випромінювання описуються експоненціальною функцією (зворотні константи часу наведено на Рис. 7.2в). Зворотна константа часу випромінювання іонів Tb^{3+} у еталонних зразках швидко зростає зі збільшенням концентрації іонів Tb^{3+} , тоді як для наноструктурованих зразків вона росте повільно. Це демонструє не лише факт існування передачі енергії від Tb^{3+} до Eu^{3+} , а й різницю між наноструктурованим і еталонним зразками.

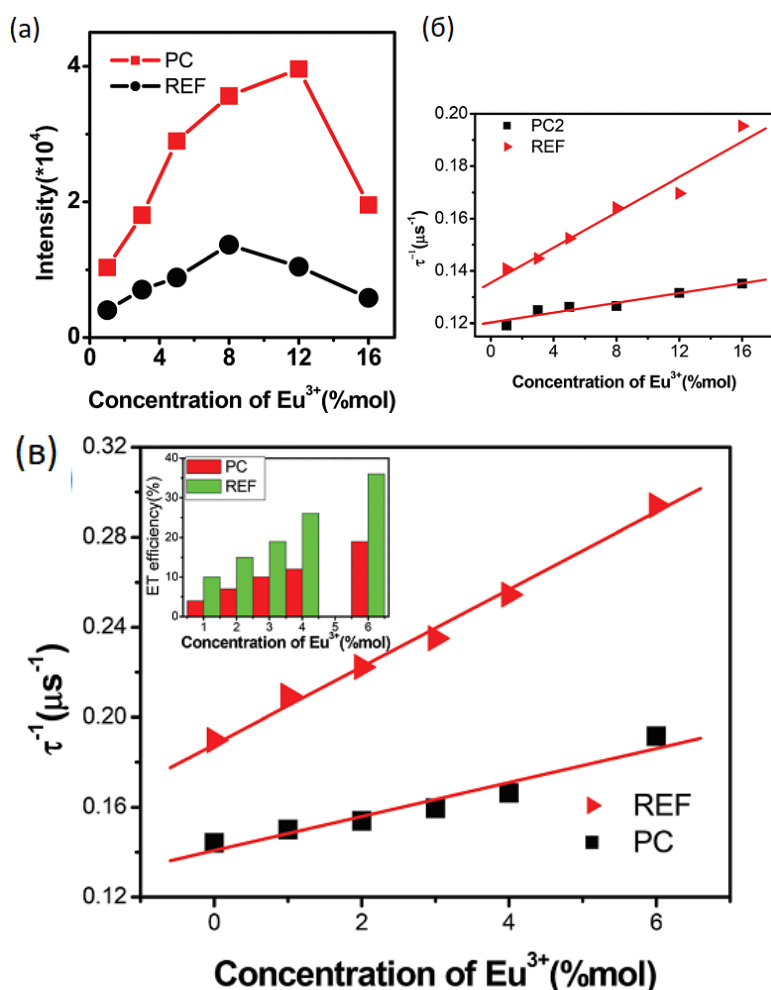


Рис. 7.2. (а) Інтегральні інтенсивності спектрів емісії наноструктурованих (PC) та еталонних (REF) зразків $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0,01\text{--}0,16$); (б) залежність між зворотною константою часу емісійного випромінювання $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ іонів Eu^{3+} та вмістом Європію у $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ та (в) $\text{NaY}_{0,99-x}(\text{MoO}_4)_2:1\%\text{Tb}^{3+},x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0\text{--}0,06$) для PC та REF зразків (вставка: ефективність передачі енергії від Tb^{3+} до Eu^{3+}).

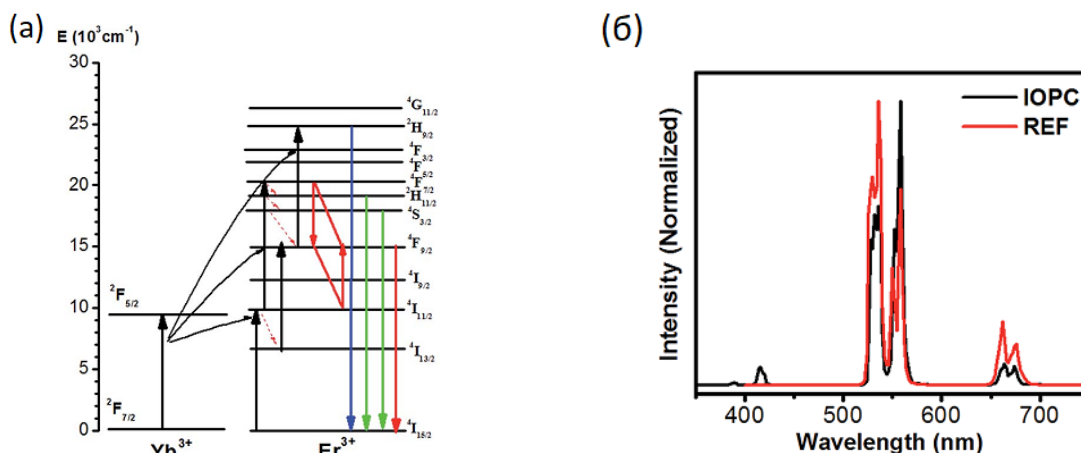
На підставі динаміки люмінесценції іонів Tb^{3+} , ефективність передачі енергії від Tb^{3+} до Eu^{3+} може бути приблизно оцінено як:

$$\eta = 1 - (\tau_{\text{Tb}1}/\tau_{\text{Tb}2}),$$

де η — ефективність передачі енергії, $\tau_{\text{Tb}1}$ — константа тривалості життя Tb^{3+} для легуваного Eu^{3+} зразку, $\tau_{\text{Tb}2}$ — константа тривалості життя Tb^{3+} без легування Eu^{3+} . Таким чином, зі збуджених іонів Tb^{3+} більше енергії може бути перетворене у світло для наноструктурованих зразків.

У випадку легування $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ йонами Yb^{3+} (до 40% моль) чи Er^{3+} (до 4% моль) максимальна інтегральна інтенсивність люмінесценції спостерігається при вмісті відповідних елементів близько 20 та 2% моль, а ефект наноструктурування проявляється у

зменшенні концентраційного гасіння випромінювання для вище зазначених концентрацій. Сумісне легування цими йонами передбачало додаткові можливості в отриманні емісійного випромінювання за рахунок перерозподілу енергії зі збудженого стану $^2F_{5/2}$ ітербію на енергетичні рівні ербію, як це відображає діаграма на Рис. 7.3а. Спектральні дослідження сполук типу $\text{NaY}_{0,98-x}(\text{MoO}_4)_2 : 2\% \text{Er}^{3+}, x \text{Yb}^{3+}$ ($x = 0-0,4$) (зразки ІОРС) виявили, що наноструктурування призводить до перерозподілу інтенсивностей смуг у спектрах люмінесценції (Рис. 7.3б). Побудовані залежності інтенсивності емісійного випромінювання для Er^{3+} в температурному інтервалі 50–300 К (Рис. 7.4) також підтвердили суттєвий вплив наноструктурування на інтенсивність люмінесценції. Зазначені факти засвідчили, що для зразків типу ІОРС ефективність люмінесценції від йонів Er^{3+} була поліпшена саме завдяки створенню періодичної макропористої наноструктури. Таким чином, отримані результати можуть бути використані у розробці нових пристроїв, зокрема при створенні дисплеїв наступних поколінь.



основного стану екситону в сферах Y_2O_3 від радіуса частки з використанням варіаційного методу. У вихідній моделі розглянуто екситон, обмежений сферичною діелектричною оболонкою. Енергію основного стану екситону було представлено як суму кінетичної енергії, кулонівської енергії, енергії поляризації та енергії екситон-фононної взаємодії. Кінетичну та кулонівську енергію розглянуто з використанням ефективної маси та діелектричної проникливості, а енергію екситон-фононної взаємодії було отримано методом проміжного сполучення. Чисельні розрахунки показали, що запропонована модель гарно корелює з експериментальними результатами. Було продемонстровано, що у частинках з радіусом менше 5 нм домінуючою енергією для екситонів є кінетична, а при розмірах більше 5 нм вклад кулонівської енергії стає пріоритетним. При цьому, енергія екситон-фононної взаємодії має лише незначний внесок у всьому діапазоні розмірів частинок. Проведені розрахунки поглиблюють розуміння блакитного зсуву поглинання для наночастинок Ln_2O_3 , а запропонована модель також може бути використана для обчислення енергії екситону для інших типів наночастинок ядро-оболонка.

Ще один напрямок досліджень було направлено на розробку високоефективних гібридних сонячних елементів на основі різноманітних композицій наночастинок халькогенідів кадмію, в тому числі у комбінаціях органічними полімерами. Зокрема розглядалися гетероматеріали CdTe-CdS , побудовані за принципом ядро-оболонка (Рис. 7.5а). У таких системах було виявлено, що зі збільшенням товщини оболонки (шару CdS) поступово відбувається зміна типу електронно-діркового механізму фотозбудження, як показано на Рис. 7.5.

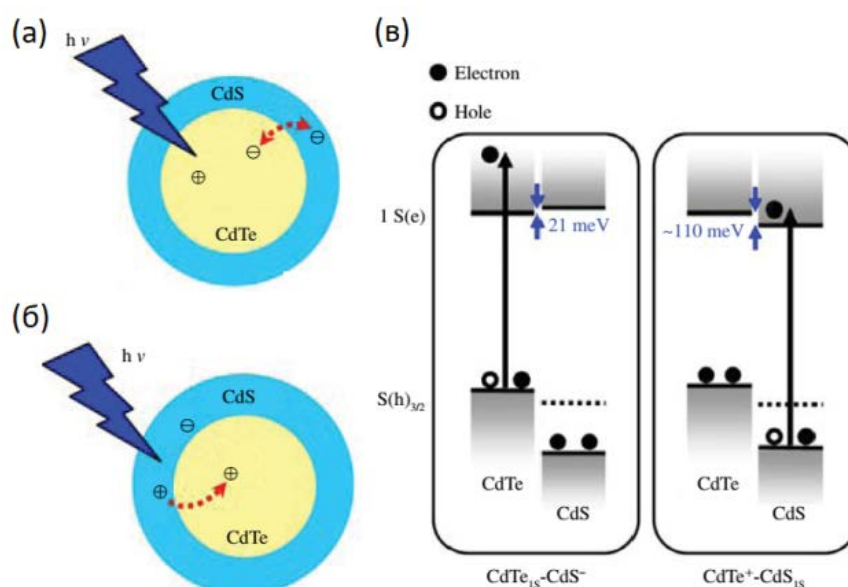


Рис. 7.5. (а) Фотозбудження для гетероматеріалу ядро-оболонка у системі CdTe-CdS при домінуванні ядра CdTe , (б) при збільшенні товщини оболонки CdS та (в) електронно-діркова діаграма цих процесів.

Для більш глибокого розуміння фундаментальної фотофізики у водних гібридних системах було також детально досліджено динаміку надшвидких носіїв заряду в гібридних сонячних елементах з полімерів на основі полі(*p*-феніленвінеліну) (PVV) і CdTe нанокристалів (Рис. 7.6). Як було з'ясовано, такі системи формують надзвичайно ефективну транспортну мережу носіїв заряду, що є запорукою їх можливого подальшого використання у пристроях сонячної енергетики.

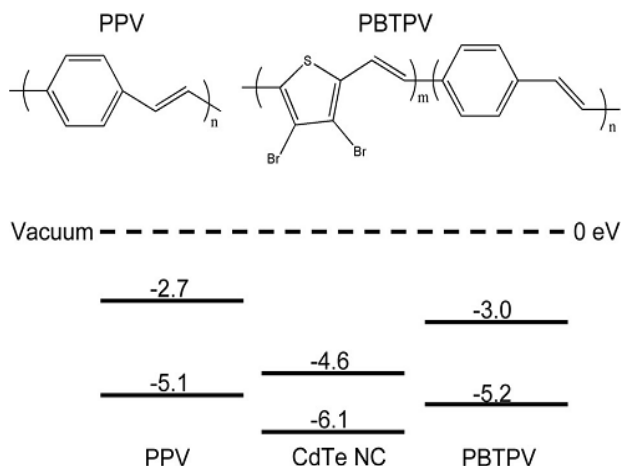


Рис. 7.6. Фрагменти молекулярних структур полімерів та їх енергетичні рівні у порівнянні з нанокристалами CdTe (CdTe NC).

ВИСНОВКИ

Робота представлена в рамках нового напрямку фізики та хімії поверхні, присвяченого розробці наноструктурованих матеріалів з унікальними електрохімічними і оптичними властивостями, що є придатними для використання у відновлюваній енергетиці. Суть вкладу, зробленого дисертантом у даному напрямку, можна сформулювати наступним чином:

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 наноформ 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 наноформ 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 електрокатализаторів 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 (BiVO_4) та електрокаталізатора (змішані оксиди/гідроксиди *d*-металів). Проведені теоретичні розрахунки показали, що поліпшення фотокаталізу обумовлюється рядом чинників — 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 наночастинок 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 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$, Ir-Fe(OH)_x (Al_2O_3 , TiO_2 чи CeO_2). Комплекс досліджень каталітичної активності отриманих мезопористих керамік відносно каталітичного розкладу нітрозних газів 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 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-фононої взаємодії складає лише незначну частку у всьому діапазоні розмірів частинок.

10. При вдосконаленні високоефективних гібридних сонячних елементів розглянуто напівпровідникові наночастинки 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 ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні результати дисертації висвітлені в **24 статтях** у профільних журналах:

1. Zhang H., Han J., Niu X., Han X., Wei G., **Han W.** Study of synthesis and catalytic property of WO₃/TiO₂ 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 CeO₂–WO₃ catalyst used in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: 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 Y₂O₃. *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 NaY(MoO₄)₂:Tb³⁺, Eu³⁺ 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 BiVO_4/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 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ 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 у **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. 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 BiVO₄/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 Co₉S₈/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.

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 представлена у рамках нового напрямку фізики і хімії поверхні та присвячена розробці наноструктурованих вуглецевих, оксидних і композитних матеріалів для суперконденсаторів, газових сенсорів, каталізаторів, електро- чи фотокаталізаторів, люмінофорів та напівпровідників із метою створення пристроїв для відновлюваної енергетики, розробки енергозберігаючих і екологічно безпечних технологій. Запропоновано низку оригінальних стратегій одержання наносистем зазначеного типу, досліджено їх фізико-хімічні характеристики та проведено їх теоретичні розрахунки. Отримані результати і створені моделі відображають важливість ролі наноструктурування для поліпшення корисних властивостей матеріалів для енергоперетворювальних пристроїв.

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

АННОТАЦИЯ

Хань Вей, Формирование углеродных и оксидных наноструктур для возобновляемой энергетики: моделирование и экспериментальные исследования. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика и химия поверхности. – Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова Национальной академии наук Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа представлена в рамках нового направления

физики и химии поверхности и посвящена разработке наноструктурированных углеродсодержащих, оксидных и композитных материалов для суперконденсаторов, газовых сенсоров, катализаторов, электро- или фотокатализаторов, люминофоров и полупроводников с целью создания устройств возобновляемой энергетики, разработки энергосохраняющих и экологически безопасных технологий.

Предложен ряд оригинальных стратегий и способов получения наноструктурированных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами, для которых так же проведён комплекс физико-химических исследований и теоретических расчётов. Обобщение полученных результатов показало, что на характеристики электрохимической ёмкости и стабильность систем во времени непосредственное влияние имеет морфология и способ получения наноструктуры.

В рамках разработки суперконденсаторов с высокой удельной ёмкостью, предложена теоретическая модель, объясняющая нелинейный характер внутреннего сопротивления суперконденсатора от толщины углеродного слоя электрода. Полученные экспериментальные данные и проведённые расчёты позволяют достоверно прогнозировать технологические параметры симметричных суперконденсаторов в зависимости от их конструкционных особенностей.

Гибкие микро суперконденсаторы с высокой циклической стабильностью заряда–разряда были изготовлены на основе мезопористых полианилинов в комбинациях с наноструктурированными углеродными нанотрубками, графен-оксидами или оксидами поливалентных металлов. Такие электродные материалы одновременно обладают значительной специфической ёмкостью полианилинов и высокой электропроводностью, которая обусловлена присутствием наноструктурированных форм углерода. Они также являются базой для селективных газовых сенсоров с высокой чувствительностью, например, для детектирования паров этилового спирта.

Исследованы композиции различных типов MXene-ов ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 2D сетки, где Т — функционализированные –ОН, –О и –F группы) и графен-оксидов. Предложенные оригинальные методики модифицирования MXene-ов позволили создать электроды для гибких и плоских суперконденсаторов с повышенной стабильностью специфической ёмкостью (сохраняют больше 98% ёмкости после 20000 циклов заряда–разряда). На их основе были созданы и протестированы модельные устройства питания для автономной электроники.

Получен ряд новых композиций наноформ оксидов *d*-металлов и углеродных материалов как основа электродного материала гибридных суперконденсаторов. Проведённые электрохимические испытания для таких композиций выявили исключительно высокую стабильность циклической устойчивости заряда–разряда, обусловленной одновременным

увеличением поверхности контакта активного материала с электролитом и обеспечением эффективного электронного транспорта. Так же было показано, что применённый принцип использования различных электрохимически активных оксидов/гидроксидов в рамках одной наноструктуры является перспективным путём для улучшения характеристик гибридных суперконденсаторов.

Исследованы особенности получения 1D, 2D и комбинированных 3D наноструктур на токоприёмниках с целью создания эффективных электрокатализаторов и фотоанодов разложения воды. Комплекс проведённых исследований и теоретические расчёты указали на значительные перспективы предложенных подходов для создания нового поколения электродов с электрокаталитическими свойствами.

Проведён поиск эффективных катализаторов на основе наноформ оксидов металлов (системы и композиты типа $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{WO}_3\text{--TiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--WO}_3$, Ir--Fe(OH)_x или Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2) для разложения нитрозных газов, окисления CO или сажи. Для полученных мезопористых керамик найдено повышенную каталитическую активность и устойчивость в сравнении с известными промышленными прототипами. Такие свойства подтверждены теоретическими расчётами и является следствием наноструктурированной формы катализаторов.

Исследовано влияние наноструктуризации на люминесцентные свойства $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, легированного ионами РЗЭ (Eu^{3+} , $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$). Показано, что периодическая макропористая наноструктуризация материала позволяет подавлять эффекты концентрационного гашения и существенно увеличивает интегральную интенсивность люминесценции. Для сферических наночастиц Y_2O_3 , как матрицы для люминесцентных центров, с использованием вариационного метода проведены расчёты зависимости энергии основного состояния экситонов от радиуса частиц. Предложенная теоретическая модель хорошо коррелирует с экспериментом и показала, что для частиц с радиусом до 5 нм доминирующей для экситона является кинетическая энергия, а при больших размерах приоритетный вклад вносит кулоновская энергия.

Исследования гетероматериалов типа ядро–оболочка для системы CdTe–CdS показали, что утолщение оболочки (CdS) приводит к изменениям типа электронно-дырочного механизма фотовозбуждения. Комбинирование нанокристаллов халькогенидов кадмия с поли(*p*-фениленвинелином) позволило создать систему с эффективным транспортом носителей заряда, которая может быть успешно использована в устройствах солнечной энергетики.

Полученные в работе результаты являются важными как для углубления фундаментальных знаний физики и химии поверхности, так и в прикладных разработках при создании устройств возобновляемой энергетики.

Ключевые слова: наносистемы, углеродные материалы, оксиды, композиты, электродные материалы, электрохимические свойства, суперконденсаторы, сенсоры, катализаторы, электрокатализаторы, фотокатализаторы, полупроводники.

ABSTRACT

HAN Wei, Formation of carbon and oxide based nanostructures for renewable energy: modeling and experimental study. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

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 thesis presents a new direction in the field of physics and chemistry of surfaces aimed to development of nanostructured carbon-containing, oxide and composite materials for supercapacitors, gas sensors, catalysts, electro- or photo catalysts, phosphors and semiconductors in order to create devices for renewable energy, develop energy-saving and environmentally safe technologies. A number of original strategies for obtaining nanosystems of specified types have been proposed, their physical and chemical characteristics have been studied and their theoretical calculations have been carried out. The obtained results and proposed models demonstrate an importance of the role of nanostructures for improving useful properties of materials for power-transforming devices.

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