

## АНОТАЦІЯ

**Актуальність теми.** Робота електрохімічних пристроїв накопичення електричної енергії ґрунтується на фізико-хімічних процесах, які відбуваються на границі поділу електрод/електроліт. Окремо можна виділити процеси заряду та розряду у подвійному електричному шарі, окисно-відновні механізми, та фарадеєвське накопичення заряду. Всі ці механізми накопичення заряду залежать від значень питомих енергетичних та ємнісних характеристик електродних матеріалів, до яких можна віднести нанопористий вуглець, оксиди та сульфідні 3d-металів.

Особливий інтерес привертає оксид молібдену, якій володіє привабливою сукупністю характеристик – високою електричною провідністю, а також значною термічною і хімічною стійкістю. Здатність перебігу 4-електронної редокс-реакції на межі розділу електрод-електроліт створює умови досягнення високих значень питомої ємності (до 838 мА/г). Також, завдяки великому значенню густини  $\text{MoO}_2$  ( $6,5 \text{ г/см}^3$ ) можна очікувати отримання високих значень густин накопиченої енергії, при його застосуванні як електродного матеріалу у суперконденсаторі. Щоб збільшити циклювальну здатність об'ємного  $\text{MoO}_2$ , зменшити довжину дифузійного пробігу йонів та збільшити псевдоємнісні характеристики застосовуються ультрадисперсні композити на основі  $\text{MoO}_2$  та вуглецевих матеріалів.

Отже, актуальним є синтезування композитів нанопористий вуглецевий матеріал/оксид молібдену та формування на їх основі електродів, що створять у певних електролітах швидкі оборотні фарадеївські процеси.

**Мета і завдання дослідження.** Метою дослідження є встановлення закономірностей формування композицій ультрадисперсних оксиду молібдену та вуглецевого матеріалу методом гідротермального синтезу, з'ясування структурно-морфологічних та електричних характеристик при використанні цих матеріалів як електродів гібридних конденсаторів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- з'ясувати вплив умов синтезу на структуру та морфологію композитів  $\text{MoO}_2$  та вуглецевий матеріал;
- дослідити зв'язок структурних, електричних та електрохімічних властивостей ультрадисперсних композитів  $\text{MoO}_2$  та вуглецевий матеріал;
- сформувати гібридні електрохімічні системи на основі отриманих матеріалів та дослідити їх властивості;

**Методи дослідження:** Для розв'язання поставлених задач застосовувалися методи дослідження: X-променеви́й структурний аналіз, низькотемпературна адсорбційна порометрія, хронопотенціометрія, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, методи математичної обробки експериментальних результатів.

Робота присвячена експериментальному отриманню ультрадисперсного оксиду молібдену та тестування його електрохімічних властивостей з метою перевірки можливості застосування цього матеріалу в якості основи електродної композиції для гібридних суперконденсаторів. В роботі проведено детальний порівняльний аналіз різних типів накопичувачів енергії та зроблено висновки про переваги використання гібридних суперконденсаторів в складі систем відновлювальної енергетики чи рекуперації енергії. Проведено синтез оксиду молібдену та композиту на основі оксидів молібдену та мікропористого вуглецю гідротермальним методом. Застосування методу циклічної вольтамперометрії дозволило встановити, що отриманий матеріал характеризується величиною питомої ємності на рівні 26 Ф/г.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ I. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ .....	4
Вступ .....	4
1.1. Порівняльний аналіз електрохімічних джерел струму .....	5
1.2. Електрохімічні конденсатори .....	6
1.3. Конденсатори подвійного електричного шару.....	6
1.4. Гібридні конденсатори .....	8
1.5. Обґрунтування актуальності роботи .....	9
РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ.....	10
2.1. Оксид молібдену.....	10
2.1.1. Кристалічна структура оксиду молібдену .....	10
2.1.2. Методи отримання нанодисперсного оксиду молібдену .....	12
2.2. Методи дослідження.....	14
2.2.1. Дослідження фазового складу та структури X-променевим методом.....	14
2.2.2. Використання методу порометрії для дослідження морфології ультрадисперсних матеріалів .....	15
2.2.3. Імпедансна спектроскопія гібридних електрохімічних систем.....	18
2.2.4. Формування електродів та гібридних електрохімічних систем .....	20
РОЗДІЛ III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	21
3.1. Синтез матеріалів.....	21
3.2. Структурно-морфологічні та електрофізичні характеристики отриманих матеріалів .....	22
3.3. Аналіз електрохімічних властивостей отриманих матеріалів.....	29
ВИСНОВКИ.....	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	31

## ВСТУП

Електрохімічні конденсатори (ЕК) або суперконденсатори (СК) [1] є унікальними пристроями, що демонструють нам у 20-200 разів більшу ємність, ніж звичайні конденсатори. Вони, як правило, готуються з використанням активованого вугілля в якості електродного матеріалу (аноду). Висока ємність, що забезпечується цими системами, виникає з комбінації ємності подвійного шару (ПЕШ) та псевдоємності, пов'язаної з участю поглинаючих інтермедіатів у окисно-відновних реакціях. Класичний подвійний шар встановлюється, коли електронний провідник контактує з іонним провідником: розподіл зарядів відбувається по обидві сторони межі поверхні, що призводить до розвитку подвійного шару. Псевдоподібна поведінка спостерігається при залученні адсорбованих посередників у ході фарадеївської реакції.

Властивості електродного матеріалу впливають на густину енергії конденсатора. Перехідні оксиди металів, такі як  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_2$  і  $\text{NiO}$  [2], широко вивчаються через їх високу питому ємність. Серед цих металоксидів  $\text{MoO}_2$  викликає великий інтерес через його низьку вартість, низький металевий опір ( $8,8 \times 10^{-5} \Omega \text{ см}$ ) і різний ступінь окиснення молібдену [3]. Крім того, вуглецеві матеріали використовуються для комбінування з  $\text{MoO}_2$  в якості електродних матеріалів для суперконденсаторів. Підготовка електродних матеріалів, що складаються з  $\text{MoO}_2$  та вуглецевих матеріалів, може поліпшити електрохімічні властивості окремих систем [4]. Характерно, що матеріали з поліпшеною електронною провідністю можуть сприяти транспортуванню електронів, що корисно впливає на синергетичний ефект двох електродних матеріалів [5].

## РОЗДІЛ I. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ

### Вступ

На сьогодні з розвитком відновлювальних джерел енергії з нерівномірно розподіленою в часі продукуюною в новому світі постає її проблематика накопичення. Урядами деяких країн, зокрема Саудівської Аравії, спрямовуються значні зусилля на створення високопотужних електрохімічних систем, які б дозволили короткочасне (3-5 год) накопичення електричної енергії генерованої сонячними електростанціями для наступного споживання у нічний час доби [6]. При цьому основними вимогами є збалансовані значення питомих енергії та

потужності за умови мінімізації ціни накопиченої одиниці енергії та дотримання екологічних вимог щодо принципу дії, використання та утилізації елементів такої системи.

### 1.1. Порівняльний аналіз електрохімічних джерел струму

Можна провести аналіз властивості традиційних вже електрохімічних акумуляторів різного типу. Оптимальним для цього є застосування так званої діаграми Рагоне (рис.1.1), яка демонструє співвідношення між питомою енергією та потужність різних типів електрохімічних накопичувачів енергії.

Найширше застосування для систем високої потужності до цього часу мають кислотно-свинцеві акумулятори з типовими значеннями питомої енергії близько 10 Вт год/кг при густині потужності 10-30 кВт/кг. Перевагами свинцево-кислотних акумуляторів є низька ціна за 1 Вт год, простота обслуговування; низький саморозряд порівняно з іншими типами батарей; відсутність ефекту пам'яті (основна проблема нікель-кадмієвих батарей), високі значення струму заряду - розряду. Водночас, основними недоліками свинцевих батарей можна вважати обмежена кількість циклів, низьку густину енергії, екологічні проблеми при виготовленні та утилізації внаслідок застосування свинцю та кислотного електроліту, жорсткі правила експлуатації та можливість швидкої втрати ємності при їх порушенні. Іншим типом акумуляторів, що бурхливо розвивається нині є літій-іонні акумулятори – хімічні джерела струму, що відрізняються високою питомою енергією, низьким саморозрядом і відсутністю «ефекту пам'яті». Найбільш поширені класи Li-іонних акумуляторів визначаються матеріалом катода – літій-марганцеві  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , кобальт-літійові  $\text{LiCoO}_2$ , літій-ферофосфатні  $\text{LiFePO}_4$ . Основними перевагами таких систем висока густина накопичуваної енергії (100-120 Вт\*год/кг) і розрядних струмів; вищі значення напруги відкритого кола; постійна готовність до ефективної експлуатації; низький саморозряд - 4-

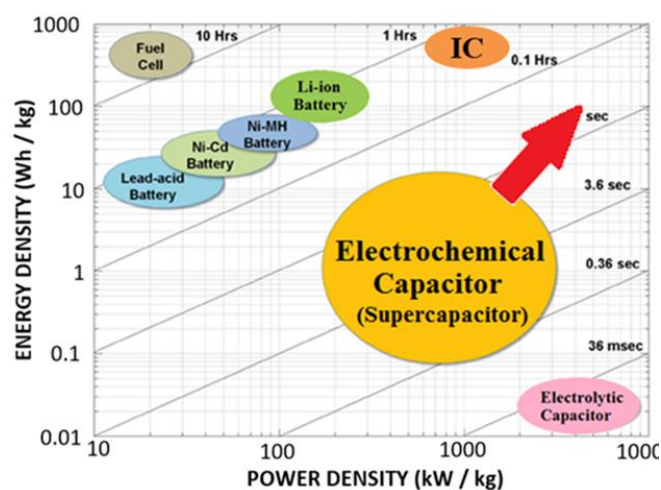


Рис.1.1. Діаграма Рагоне для накопичувачів енергії різного типу

6% за місяць, 10-20% за рік; відсутність «ефекту пам'яті» - можливість регулярної невеликої підзарядки; відсутність необхідності в «тренуванні» після придбання - повністю заряджати, а потім повністю розряджати літєві батареї після покупки не потрібно; широкий діапазон робочих температур - від -20 до +50°C; ефективне збереження накопиченої енергії втрата не більше 5% накопиченої ємності в місяць; можливість створення Li-іонних акумуляторів різних форм і розмірів; можливість тривалого зберігання; незначне старіння без регулярної експлуатації - до 20% в рік; великий експлуатаційний ресурс – близько 10 років; значний запас робочих циклів розряд-заряд понад 1000; простота експлуатації. Серед основних недоліків літій-іонних акумуляторів можна відзначити все ще невисокі значення питомої потужності 100-110 кВт/кг, які досягаються в основному через відносно низьку масу накопичувача та неможливість застосування значних струмів заряду і розряду, агресивність компонент до навколишнього середовища, вибухонебезпечність. Водночас, ряд практичних застосувань, особливо в галузі рекуперації енергії, вимагає пристроїв, що володіючи значеннями питомої потужності >1000 Вт/кг зберігали відносно високі значення питомої енергії – на рівні 1 Вт год/кг. Такими характеристиками володіють системи, які носять назву ЕК.

**1.2. Електрохімічні конденсатори.** Технології електрохімічних конденсаторів зараз динамічно розвиваються, що дозволяє очікувати заміну акумуляторів у випадках, коли необхідно запасати і віддавати велику кількість енергії за короткий час (десятки секунд). Основне призначення подібних пристроїв джерел високої імпульсної енергії, дублювання основного джерела живлення (використовується при різкому зростанні струмів розряду чи заряду (електромобіль на обгоні) чи для захисту від збоїв роботи основного джерела енергії, регулювання / вирівнювання навантаження (компенсує електропостачання). У загальному випадку всі СК можна розділити на два класи за механізмом накопичення енергії та принципом роботи – конденсатори подвійного електричного шару (ПЕШ-конденсатори) та псевдоємнісні конденсатори (ПК) [7].

**1.3. Конденсатори подвійного електричного шару.** Принцип дії іоністорів (ПЕШ-конденсаторів) ґрунтується на формуванні на межі розділу між електродом і електролітом подвійного електричного шару внаслідок

електростимульованої адсорбції іонів електроліту на поверхні хімічно-інертного електрода з наступним перерозподілом носіїв заряду в електроді та формуванні області просторового заряду у його приповерхневій області. Як результат, формується протилежно-заряджені області, відстань між якими становить десятки нанометра, за умови досягнення значних по величині площі поверхні (біля  $1000\text{ м}^2/\text{г}$ ). Типовий ПЕШ-конденсатор є аналогом класичного плоского конденсатора, при цьому ємність конденсатора – фізична величина, рівна відношенню заряду  $q$ , накопиченого в конденсаторі, до різниці потенціалів  $\Phi_1 - \Phi_2$  між електродами (пластинками):  $C = \frac{q}{\Delta\Phi}$ . Енергія зарядженого конденсатора визначатиметься наступним співвідношенням  $W = \frac{q^2}{2C} = \frac{C(\Phi_1 - \Phi_2)^2}{2} = \frac{CU^2}{2}$ . Загальна ємність іоністора як двоелектродної системи розраховується як сумарна ємність двох послідовно з'єднаних плоских конденсаторів і є рівною половині ємності кожного електрода. Таким чином, питома енергія пристрою є лінійною функцією питомої ємності та квадратичною функцією різниці потенціалів електрод/електроліт. Як результат, ріст питомої енергії пристрою може бути досягнутий при збільшенні цих двох характеристик. Питома ємність в основному залежить від морфологічних характеристик електродів. Як основу електродної композиції зараз використовують пористі вуглецеві матеріали ( $S = 500\text{--}2000\text{ м}^2/\text{г}$ ). Взнявши середнє значення питомої площі поверхні  $1000\text{ м}^2/\text{г}$ , а ефективну товщину ПЕШ  $1\text{ нм}$ , при значення діелектричної проникності водного електроліту рівній  $50$  отримуємо теоретичне значення ємності:  $C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} = \frac{50 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^3}{10^{-9}} = 442.5\text{ Ф/г}$  (1.2). Цьому значенню для випадку водного електроліту відповідає питома енергія  $W = \frac{CU^2}{2} = \frac{442.5 \cdot 1^2}{2} \approx 221 \frac{\text{Дж}}{\text{г}} \approx 60 \frac{\text{Вт}\cdot\text{год}}{\text{кг}}$ . Для двоелектродної системи з двома однаковими за масою та складом електродами це значення буде вдвічі меншим –  $30\text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$ , – що відповідає типовим значенням свинцево-кислотних акумуляторів, проте густина потужності іоністора перевищує цю характеристику для акумулятора приблизно на порядок. Узагальнюючи, основними перевагами іоністорів можна вважати великі струми заряду і розряду, малу деградацію системи, високий внутрішній опір, що перешкоджає швидкому саморозряду, а також перегріву та руйнуванню; значна

тривалість роботи – десятки тисяч годин при напрузі, що не перевищує 60% номінальної; екологічність більшості тех.нологічних процесів та матеріалів при його виготовленні; низька залежність характеристик від температури у робочому вікні електроліту. Водночас, такі системи мають ряд недоліків, зокрема, напруга відкритого кола лінійно залежить від ступеня заряду, швидкості розряду є значно вищими, ніж це необхідно для живлення електроніки, що не дозволяє цим пристроям конкурувати з відносно дорогими літій-йонними акумуляторами та в повній мірі скористатися на практиці такою перевагою як висока циклювальна здатність. Як результат, було запропоновано концепт гібридної системи, яка б поєднувала кращі сторони літій-йонних накопичувачів, принцип дії яких ґрунтується на редокс-реакціях, та іоністорів, де основним є електростатичний механізм накопичення заряду.

**1.4. Гібридні конденсатори.** Електричний заряд в гібридних накопичується за рахунок двох процесів: фарадеївських оборотних редокс-реакцій (так звана псевдоємність) і електростатичного накопичення при формуванні ПЕШ. Можна виділити кілька типів фарадеївських процесів з формуванням псевдоємності, наприклад оборотне виділення водню або свинцю на поверхні Pt або Au. Серед псевдоємнісних електродів добре вивчені оксиди металів платинової групи (наприклад,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ). Накопичення псевдоємності пов'язано зі зміною ступеня окислення металів, причому оборотний окислювально-відновний процес відбувається в області потенціалів від 0,1 до 1,3 В (відносно водневого електрода в тому ж розчині). Перевагою гібридних систем є різке збільшення часу розряду та зменшення залежності напруги відкритого кола від ступеня зарядженості накопичувача. Таким чином, в гібридних конденсаторах використовуються електроди різних типів. В якості позитивного електрода виступає оксид металу, а негативний електрод – активоване вуглецевий матеріал. Використання активованого вугілля як основи для негативного електрода у гібридних системах дозволило вдвічі розширити область зміни його потенціалу в порівнянні з симетричними ПЕШ-конденсаторами, що складаються з двох вуглецевих електродів.

Як і інші ЕК, гібридні системи можна умовно розділити на два класи – з водним та неводним електролітами. У першому випадку один з електродів (негативний) виконаний з активованого вугілля, другий – фарадеївський



електрод, електроліт – водний (наприклад,  $\text{NiOOH}/\text{KOH}/\text{C}$ ,  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}$ ). Всі процеси, що відбуваються в об'ємі та на поверхні позитивного електрода, аналогічні до явищ, що протікають в акумуляторах. Робоча область потенціалів конденсатора становить 0,6-2,1 В. Питома енергія гібридних конденсаторів вища, ніж у ПЕШ-конденсаторів, проте нижча, ніж в акумуляторів [8].

Зараз гібридні СК використовуються для систем безперебійного живлення; для пускових систем двигунів внутрішнього згорання; в системах компенсації пікових навантажень, для рекуперативного гальмування; в тягових джерелах енергії електротранспорту; в гібридних енергетичних установках вітрових, сонячних, приливних електростанцій. Водночас для широкого впровадження у виробництво необхідні значні вдосконалення технології таких систем, які неможливі без глибокого вивчення фізики процесів, що супроводжують накопичення заряду при заряді та його віддачу при розряді.

### **1.5. Обґрунтування актуальності роботи**

Найперспективнішим напрямком на сьогодні є пошук нових електродних матеріалів, які б поєднували такі характеристики, як значна величина питомої площі поверхні, висока окисно-відновна активність, на висока провідність. Розв'язок такої проблеми лежить в площині створення нових наноструктурованих композитних матеріалів.

Встановлення закономірностей роботи електрохімічних систем накопичення енергії побудованих на основі нанодисперсних матеріалів є одним з ключових завдань прикладної фізики, оскільки це передбачає можливості науково-обґрунтованого пошуку шляхів забезпечення високих питомих ємнісних та енергетичних характеристик пристроїв накопичення енергії. Збільшення густини потужності електрохімічних конденсаторів передбачає розробку матеріалів з контрольованою морфологією поверхні та розподілом пор за розмірами. Повинен бути розширеним діапазон можливостей накопичення енергії в системах конденсаторного типу з застосуванням фарадеївських процесів, зокрема електросорбції, швидких поверхневих редокс-реакцій та підпотенціального осадження за умови обов'язкової наявності вкладу ємності ПЕШ. Ефективність використання гібридних електродних систем визначатиметься в першу чергу електрохімічною

активністю йонів перехідних металів та електропровідністю електронного та йонного типів, морфологією їх поверхні та стабільністю структури.

На сьогодні серед найбільш перспективних гібридних систем можна виділити використання ультрадисперсних оксидів як електродів. Нами для дослідження було обрано оксид молібдену, а також композитні матеріали на основі оксидів молібдену та пористого вуглецевого матеріалу. Незважаючи на зацікавленість даною тематикою, на сьогодні в літературі інформація щодо впливу умов отримання та особливостей структурно-морфологічних властивостей нанокompозитів на основі оксидів молібдену на енергоємнісні параметри побудованих на їх основі гібридних електрохімічних систем з водними електролітами є обмеженою. Як результат, неможливим є цілеспрямований науковий пошук з отриманням практичних результатів.

## РОЗДІЛ II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

### 2.1. Оксид молібдену.

#### 2.1.1. Кристалічна структура

##### оксиду молібдену

Загалом молібден може формувати цілий ряд оксидних сполук:  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{29}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_{11}\text{O}_{32}$ ,  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  $\text{MoO}_3$  [9]. Водночас, кожна з цих сполук формує декілька поліморфів з різними типами симетрії. Зокрема  $\text{MoO}_3$  володіє декількома поліморфними фазами :  $\alpha$ -  $\text{MoO}_3$  (форма кристалів пластинки),  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  (форма кристалів стержні),  $h$ - $\text{MoO}_3$  (форма кристалів шестигранні стержні) [10]. Однак найбільш стійкими оксидами молібдену є діоксид  $\text{MoO}_2$  та триоксид молібдену  $\text{MoO}_3$ , як це видно з діаграми стану молібден-кисень Mo-O (рис. 2.1.). Найбільш типовим є гексагональний триоксид молібдену  $\text{MoO}_3$ , який формує кристали жовтого кольору та характеризується

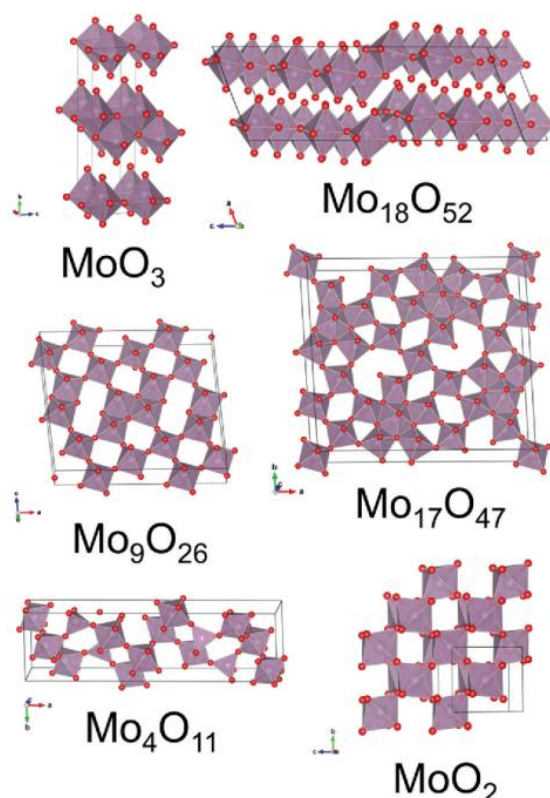


Рис. 2.1. Структурне впорядкування оксидів молібдену [11]

є діоксид  $\text{MoO}_2$  та триоксид молібдену  $\text{MoO}_3$ , як це видно з діаграми стану молібден-кисень Mo-O (рис. 2.1.). Найбільш типовим є гексагональний триоксид молібдену  $\text{MoO}_3$ , який формує кристали жовтого кольору та характеризується

орторомбічною кристалічною ґраткою (просторова група симетрії  $Pbnm$ , сталі ґратки  $a=3.962 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.858 \text{ \AA}$ ,  $c= 3.697 \text{ \AA}$ ).  $\text{MoO}_3$  має шарувату структуру (складається з октаєдрів  $\text{MoO}_6$  і тетраєдрів  $\text{MoO}_4$ ) (рис.2.2).

Область гомогенності фази триоксиду  $\text{MoO}_3$  становить  $\text{MoO}_{2,95-3,00}$ . Температура плавлення триоксиду молибдену набагато нижча, ніж у металу, і становить  $791-795,2^\circ\text{C}$ . У твердому стані безводний  $\text{MoO}_3$  складається з шарів спотворених кисень-молибденових октаєдрів  $\text{MoO}_6$ , що формують орторомбічні структури (рис. 2.3.).

Вершини октаєдрів з атомів кисню утворюють шари. Октаєдри характеризуються одним коротким зв'язком O-Mo. Стехіометричний  $\text{MoO}_3$  є діелектриком з шириною забороненої зони близько 3 еВ [12].

Нижчий оксид  $\text{MoO}_2$  можна отримати методом відновлення  $\text{MoO}_3$ .  $\text{MoO}_2$  кристалізується в моноклінній решітці типу рутилу ( $\text{TiO}_2$ ), просторова група симетрії  $P21/c$  ( $a = 5.6109 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.8562 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6285 \text{ \AA}$ ). При кімнатній температурі питомий опір складає  $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  [13]. Елементарну комірку формують чотири формульні одиниці  $\text{MoO}_2$ . (рис. 2.3 а). На рис.2.4.б представлена дифракційна картина  $\text{MoO}_2$ , де спостерігаються піки  $(\bar{1}11)$ ,  $(\bar{2}11)$ ,  $(\bar{3}10)$  [14].

У цій структурі існує два типи розташування атомів кисню (рис.2.4а), що пов'язано з наявністю двох типів зв'язків Mo-Mo з довжинами 0,251 і 0,302 нм. Присутність  $\text{Mo}^{4+}$  в

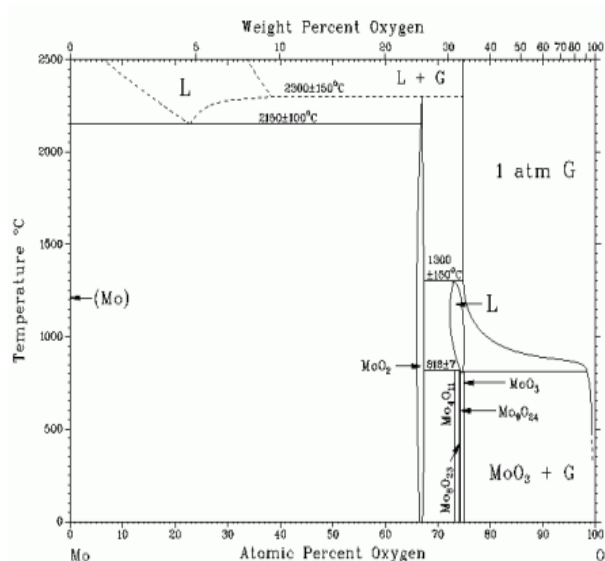


Рис. 2.2. Діаграма стану системи Mo-O

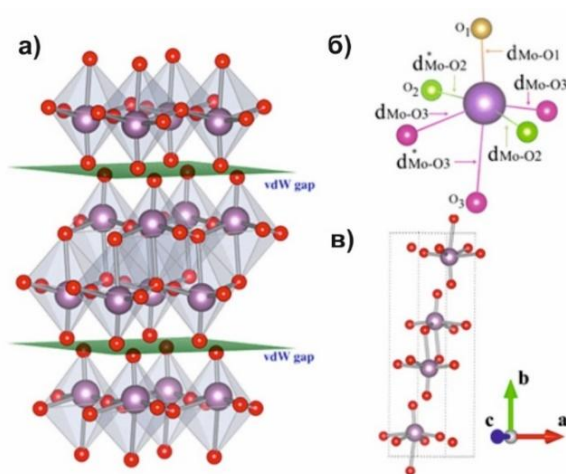
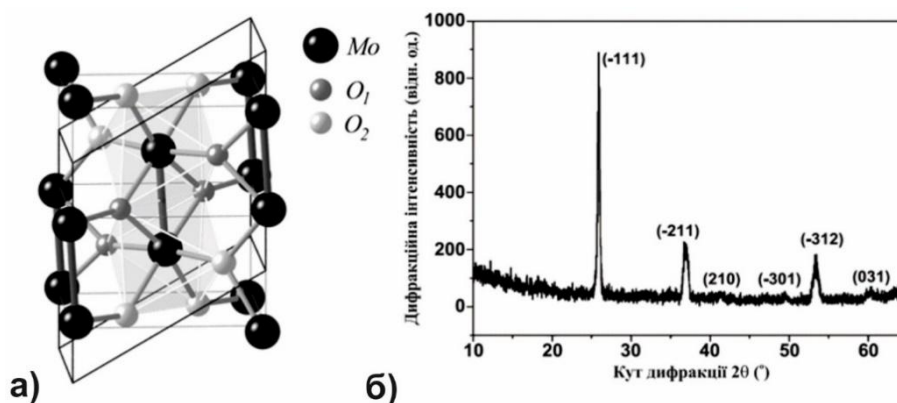


Рис.2.3. Кристалічна структура  $\alpha\text{-MoO}_3$ [12]

кисневих лігандах, сприяє утворенню  $t_{2g}$  і  $e_g$  компонент [15].

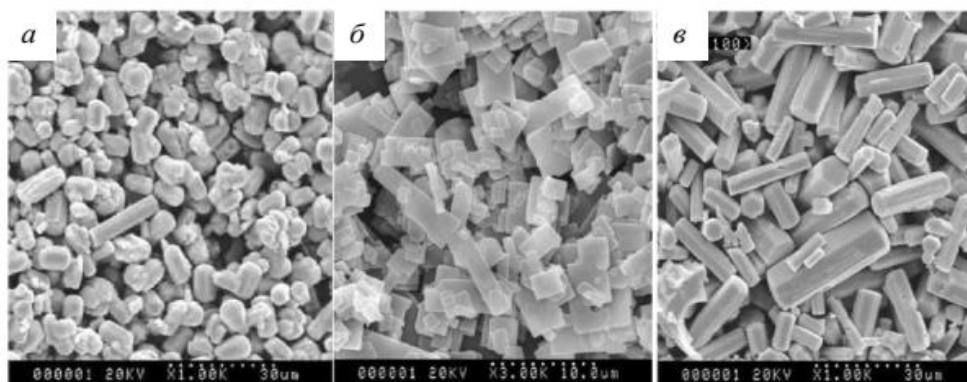
Електрон в  $\text{MoO}_2$  частково заповнює  $t_{2g}$ -орбіталі (перпендикулярні площині  $t_{2g}$ -орбіталі) і таким чином виникає зв'язок метал-метал. Між  $t_{2g}$ -орбіталями може формуватись  $\pi$ -зв'язок [16]. Отже при кімнатній температурі даний матеріал є слабким парамагнітним провідником [17]. Електронна провідність матеріалу є фактором критично важливим при застосуванні в якості компонента редокс-електрода гібридного суперконденсатора.



**Рис.2.4.** Кристалічна структура (а) та типова дифракційна картина моноклінного  $\text{MoO}_2$  (б)

### 2.1.2. Методи отримання нанодисперсного оксиду молібдену

Найбільш поширеними і вивченими методами отримання нанокompatитів є механічні, механохімічні, золь-гель метод, ультразвукове диспергування частинок в розчинах, гідротермальний спосіб та метод хімічного осадження.



**Рис.2.5.** Мікрофотографії (SEM) порошку  $\text{MoO}_3$ , синтезованого гідротермальним методом при рН, що дорівнює 8,6 (а), 4,3 (б) і 3 (в)

Загальнознані методи отримання наноструктур оксиду молібдену дозволяють одержати  $\text{MoO}_3$  з різними морфологічними характеристиками та з широким значенням діапазону розмірів кристалів. Відомо, що на характеристики кінцевого продукту будуть впливати саме умови синтезу які закладаються на

самому початку. Групою авторів [18] встановлено, що при гідротермальному синтезі можливо одержати волокна  $\text{MoO}_3$ , які будуть характеризуватися товщиною 50 нм та шириною 100-200 нм, їхня довжина складатиме декілька десятків мікрон. Форма і розмір кристалітів для даних волокон залежатиме від значення рН середовища, в якому відбуватиметься реакція, тривалості і температури реакції. Так за умов синтезу, який відбувався протягом 20 год при температурі  $170^\circ\text{C}$  і значенні  $\text{pH} = 8,6$ , було отримано кристаліти гексагональної форми (Рис.2.5а), якщо рівень рН знизити до 4,3 утворюються «лускоподібні» пластини  $\text{MoO}_3$  прямокутної форми (рис.2.5б), а при  $\text{pH} = 3$ , – кристали набувають призмоподібної і гексагональної форм (рис.2.5,в).

Метод синтезу оксиду молібдену, який полягає у розкладанні карбоніла  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  при температурі 500 К з золотої підкладки в надвисокому вакуумі описаний в роботі [19]. За температури вище 400 К  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  з розкладається при цьому виділяючи металевий молібден, який осідає на підкладку Au, яка є поверхне утворюючою для осідання наночастинок молібдену. Отриманий молібден добре окислюється  $\text{NO}_2$ , при цьому утворюючи структури  $\text{MoO}_3$  і  $\text{MoO}_2$ , які проявляли стабільність до температури нижче 600 К (рис. 2.6). Для отримання ультрадисперсної системи  $\text{MoO}_2$  використовувався водний розчин  $\text{Na}_2 \text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , з концентрацією 10 моль. Отримана суміш піддавалася гідротермальній обробці протягом 6 годин при температурі синтезу  $160^\circ\text{C}$ .

На стінках автоклава утворився осад, який піддавали гомогенізації за допомогою ультразвукової диспергації. В подальшому отримана система піддавалася висушуванню у вакуумі при температурі  $60^\circ\text{C}$ . Авторами [20] пропонується методика синтезу наночастинок діоксиду молібдену, що включає реакцію діоксиду дихлориду молібдену або з бензиловим спиртом, або ацетофеноном, або із сумішшю обох розчинників. Залежно від вмісту бензилового спирту отримують різні морфології частинок (сфери та стрижні) а також різні структурні модифікації (шестикутні та моноклінні). Склад наночастинок  $\text{MoO}_2$  завжди однаковий, в якості прекурсора використовувався  $\text{Mo}^{6+}$ .

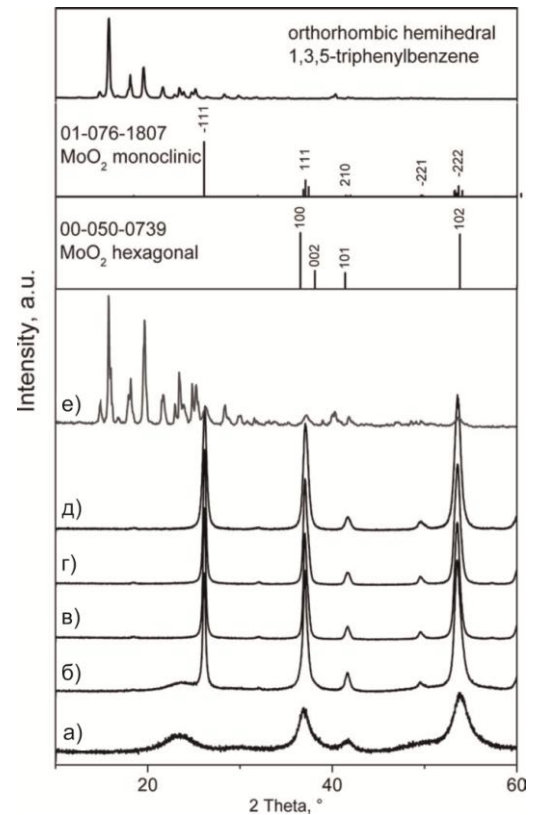
## 2.2. Методи дослідження

### 2.2.1. Дослідження фазового складу та структури X-променевим методом

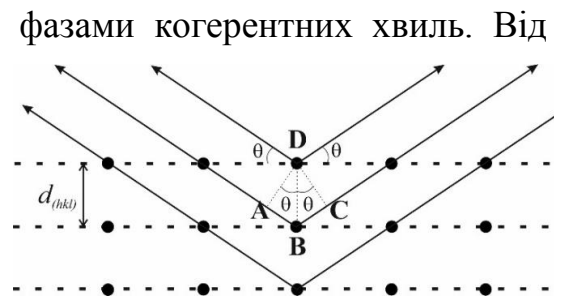
В основі методу X-променевого аналізу лежить явище дифракції X-променів на кристалічній решітці. Умови утворення дифракційних максимумів можна знайти, якщо кристал розглядати як сукупність паралельних та розташованих на однаковій відстані один від одного атомних площин, які задаються індексами Міллера ( $hkl$ ). Нехай під деяким кутом  $\theta$  до системи паралельних площин кристалу падає паралельний пучок x-променів із довжиною хвилі  $\lambda$  (рис. 2.7)

У результаті взаємодії відбитих хвиль від різних площин утворюється інтерференційна картина, яка характеризується амплітудами та відносними фазами когерентних хвиль. Від відстані між площинами ( $d_{(hkl)}$ ) та кута ковзання  $\theta$  (кута Брега) залежать фаза хвилі, амплітуди «відбитих» хвиль можна вважати однаковими, якщо вони відбиті від площин однієї серії. Отже можна записати різницю ходу променів 1 і 2:  $\Delta = AB + BC = 2d \sin \theta$

(2.1). Якщо різниця ходу променів при розсіюванні від сусідніх паралельних площин буде дорівнювати цілому числу  $n$  довжин хвиль тоді промені будуть у



**Рис.2.6** Рентгенограми наночастинок діоксиду молібдену, синтезованого в різних сумішах бензилового спирту та ацетофенону (у мл) а) 15:0, б) 12:3, в) 10:5, г) 7:8, д) 0:15, е) 0:15



**Рис.2.7**

Схема дифракції рентгенівських променів від атомних площин

фазі і в результаті інтерференції підсилюватимуться в напрямку відбиття променя.

Математично це можна записати рівнянням Вульфа-Брега:  $n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta$  (2.2).

Експериментальні Х-променеві картини матеріалів, які представляють собою залежності інтенсивності дифрагованого Х-випромінювання від кутового положення лічильника (подвійного кута Брега) отримуть при застосуванні Х-променевих дифрактометрів. В нашій роботі застосовувався дифрактометр ДРОН-3 (рис. 2.8).



Рис.2.8. Загальний вигляд дифрактометра ДРОН-3:

1 - стійка дифрактометрична з гоніометром, рентгенівською трубкою і детектором; 2 - пристрій живлення; 3 - пристрій електронно-обчислювальний уніфікований УЕВУ [21]

### 2.2.2. Використання методу порометрії для дослідження морфології ультрадисперсних матеріалів

При адсорбції газу твердим тілом кількість поглиненого газу пропорційна масі зразка, а також залежить від температури  $T$ , тиску газу  $p$ , природи твердого тіла і газу. Якщо  $n$  – кількість адсорбованого газу, виражена в молях на грам речовини, то  $n = f(p, T, \text{газ}, \text{тверде тіло})$ .

Для даного газу, адсорбованого на певному твердому тілі при фіксованій температурі, рівняння приймає наступний вигляд:  $n = f(p), T, \text{газ}, \text{тверде тіло}$ .

Якщо температура нижче критичної температури газу, то більш прийнятна ін-

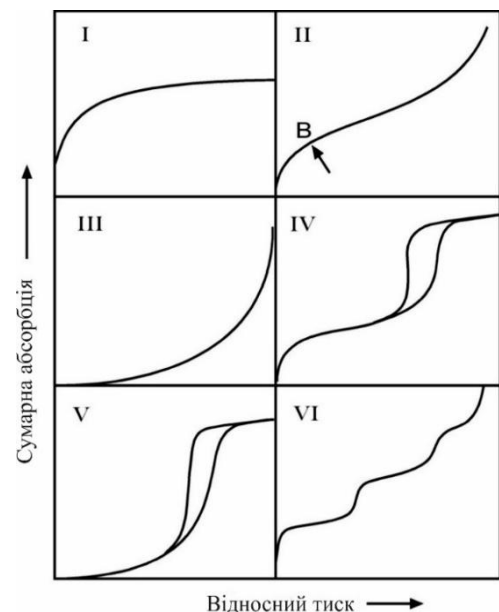


Рис.2.9. Класифікація ізотерм сорбції IUPAC

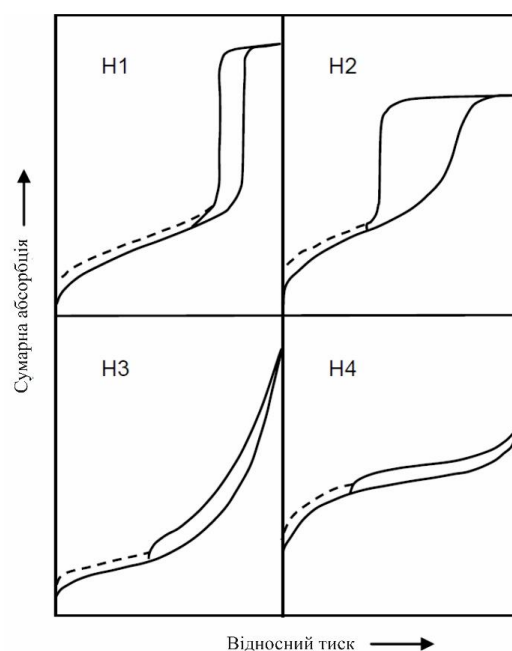
ша форма цього рівняння:  $n = f(p/p_0)_{T, газ, тверде тіло}$ , де  $p_0$  – тиск насиченої пари адсорбату. Отримане рівняння називають рівнянням ізотерм адсорбції, що виражає співвідношення між кількістю адсорбату і тиском при постійній температурі. З вигляду ізотерми адсорбції можна зробити висновок про площу поверхні, пористість адсорбуючого тіла і характер взаємодії між адсорбентом і адсорбатом.

Для аналізу експериментально отриманих ізотерм використовують класифікацію IUPAC (рис.2.9) [22]. Для ізотерм I типу є характерним  $P/P_0 \rightarrow 1$ , тобто адсорбована кількість прямує до граничного значення. Отримання ізотерм першого типу відбувається при обмеженні адсорбції кількома шарами молекул. Для хемосорбції наближення до граничного значення свідчить про те, що вся поверхня зайнята.

Для фізичної адсорбції мікропористі матеріали зазвичай мають I тип ізотерм. При заповненні мікропор та низькому тиску можна спостерігати високий підйом. Обмежувальне поглинання регулюється наявним об'ємом мікропори, а не внутрішньою поверхнею. II тип сорбції виникає при необмеженій моно-багатошаровій адсорбції, тобто матеріал є макропористим або пори відсутні. Точка В

свідчить про завершення етапу формування моношару і початок багатошарової адсорбції. Дана точка носить назву коліно ізотерми або точка перегину.

Графік ізотерми оборотного типу III увігнутий, тому точка В не спостерігається. Отже взаємодія адсорбат-адсорбент є відносно слабкою. Прикладом ізотерм третього типу може бути адсорбція азоту на поліетилен або адсорбція водяної пари на чистій базальній площині графіту.



**Рис.2.10.** Класифікація IUPAC петлі гістерезису



Мезопористі матеріали (характеризуються наявністю пор з розмірами в діапазоні 2-50 нм) характеризуються ізотермами IV типу. Петля гістерезису є основною характеристикою даних ізотерм. Поява плато вказує на повне заповнення пор. Початок ізотерми типу IV можна охарактеризувати монобагатошаровою адсорбцією (ізотерма типу II).

Ізотерми типу V демонструють конденсацію пор і гістерезис. Початкова частина такої ізотерми сорбції пов'язана з ізотермами адсорбції типу III, що свідчить про слабкі взаємодії між адсорбатом і адсорбентом. Ступінчата багатошарова адсорбція на рівномірній поверхні у якій відсутні пори характерна для ізотерм типу VI [23]. Існує зв'язок між формою петлі гістерезису та текстурою (наприклад, розподіл розмірів пор, геометрією пор, в'язкістю) мезопористого адсорбенту. На рис.2.10 вказана класифікація IUPAC [24].

Тип H1 відповідає пористим матеріалам. Тип H2 відповідає невпорядкованим матеріалом, а розподіл пор за розмірами невизначений. Тип H3, не демонструє жодної граничної адсорбції при високому  $P/P_0$ , що спостерігається з нетвердими агрегатами пластинчастих частинок, що приводить до утворення щілинноподібних пор. Тип H4 відповідає вузьким порам, але також включає області мікропор. Гістерезис низького тиску позначені штриховими кривими (рис. 2.10).

Класифікація пор, прийнята IUPAC, заснована на наступному принципі: кожен інтервал розмірів пор відповідає характерним адсорбційним властивостям, які знаходять своє вираження в ізотермах адсорбції. Виділяються мікропори (< 2 нм), Мезопори (2-50 нм) та макропори (>50 нм). Сучасний підхід до опису ізотерм адсорбції та розподілу пор за розмірами для мікропористих матеріалів базується на квантово-механічних розрахунках. Суть підходу полягає у побудові теоретичних ізотерм для різних пар мікропористий адсорбент-адсорбат. Розрахунки проводять за допомогою методу Monte Carlo або теорії функціональної густини (DFT).

Аналіз ізотерм адсорбції методом Брунауером, Емметом та Теллером (BET) [25] дає змогу визначити питому площу поверхні при застосуванні рівняння:

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.3),$$

де  $W$  – маса газу, адсорбованого при тиску,

$P/P_0$ , а  $W_m$  – маса адсорбату, що утворює моношар поверхневого покриття.  $C$  – константа BET, пов'язана з енергією адсорбції в першому адсорбованому шарі, значення якої визначається величиною взаємодії адсорбент/адсорбат. Аналіз передбачає лінеаризацію залежності  $1/W((P_0/P) - 1)$  як функції  $P/P_0$ . Обчислення площі поверхні базується на тому, що площа перерізу  $A_{CS}$  молекули адсорбату, в цьому випадку – загальна площа поверхні зразка  $S_t$  може бути виражена як:  $S_t = \frac{W_m N A_{CS}}{M}$ , де  $N$  – число Авогадро, а  $M$  – молярна маса адсорбату.

Азот є найбільш широко використовуваним газом-адсорбатом, оскільки він характеризується проміжними значеннями для константи  $C$  (50-250) для більшості твердих поверхонь, що виключає локальну адсорбцію [26]. Для гексагонального щільного моношару азоту при 77 К площа поперечного перерізу  $A_{CS}$  для азоту становить  $16,2 \text{ \AA}^2$ . Знаючи питому поверхню досліджуваного нанопорошку, можна розрахувати середній діаметр наночастинок, виходячи з припущення про те, що наночастинки мають сферичну форму. Розрахунок здійснюється за формулою:  $d = \frac{6}{S_{num} \cdot \rho}$ ,

(2.4), де  $d$  – середній розмір часток;  $\rho$  – густина зразка;  $S_{num}$  – величина питомої поверхні. Метод адсорбції азоту при температурі його кипіння було реалізовано на основі аналізу ізотерм адсорбції-десорбції з застосуванням за допомогою сорбметра NOVA Quantachrome 2200e (рис. 2.11).



**Рис.2.11.** Сорбметр NOVA Quantachrome 2200e

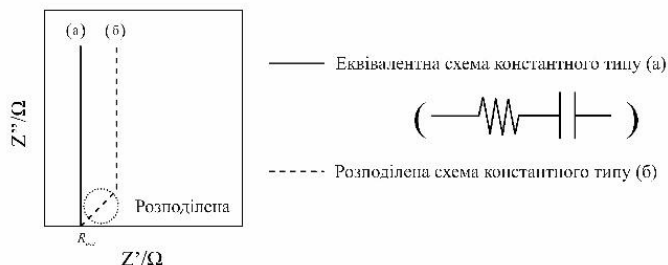
### 2.2.3. Імпедансна спектроскопія гібридних електрохімічних систем

Один із ефективних методів вивчення електрофізичних характеристик (кристалічних та неупорядкованих напівпровідників, гетерогенних систем, композиційних структур) матеріалів є імпедансна спектроскопія (IS). [27] Метод IS полягає у подачі збудженого синусоїдального сигналу малої амплітуди на досліджувану систему і аналізі викликаного ним сигналу на виході. Для лінійних

систем частота сигналу на виході є однакова, але є різною по фазі і амплітуді. Комплексний коефіцієнт визначається відношенням сигналів на вході та виході [27]. На основі діаграм Нейквіста, які є фазовими годографами дійсної  $Z'$  і уявної  $Z''$  частин опору системи можна визначити параметри системи, які описують її провідні, діелектричні характеристики та їх частотну поведінку в широкому діапазоні частот.

Якщо система лінійна, то сигнал на виході має таку ж частоту, що і на вході, але відрізняється за амплітудою і фазою. Відношення між сигналами на виході і вході визначає комплексний передавальний коефіцієнт системи для відповідної частоти. Залежність цього коефіцієнта від частоти формує передавальну функцію системи. Передавальна функція лінійної системи відображає її динамічні властивості. Якщо система знаходиться в стаціонарному стані для всіх вимірних частот, то сигнал на виході також стаціонарний і синусоїдальний. Визначена передавальна функція відображає стаціонарні властивості системи і її можна аналізувати при допомозі перетворень Фур'є; тоді сигнали на виході і вході будуть визначати передавальну функцію системи у вузькому значенні. Знайдена таким способом передавальна функція повністю відображає властивості лінійної, стаціонарної і причинно-обумовленої системи. Для локального використання теорії лінійних систем при аналізі нелінійної системи достатньо виміряти передавальну функцію системи з використанням найбільш можливого сигналу на вході, враховуючи тільки лінійну складову сигналу на виході. Такий підхід лежить в основі методу електрохімічного імпедансу. Метод передбачає деякі модифікації класичного методу передавальних функцій: на досліджуваному об'єкті при допомозі потенціостату або іншого пристрою підтримують постійними потенціал вибраної точки. Таким чином задається тип і активність реакцій, що відбувається; заданий робочий режим збурюється малим синусоїдальним сигналом, в результаті чого поведінка системи лінеаризується; в якості діючого синусоїдального сигналу на вході визначається струм, що протікає через систему, а як сигнал на виході - напруга (або навпаки).

Для опису процесів, що відбуваються у досліджуваних системах, використовують моделювання еквівалентних електричних схем. Досліджуваний об'єкт розглядається як система, що складається з окремих елементів. Взаємодія між ними здійснюється через поверхні, що їх розділяють. На рис.2.12 зображена схема електрохімічного імпедансу, яка враховує фарадеївські процеси.



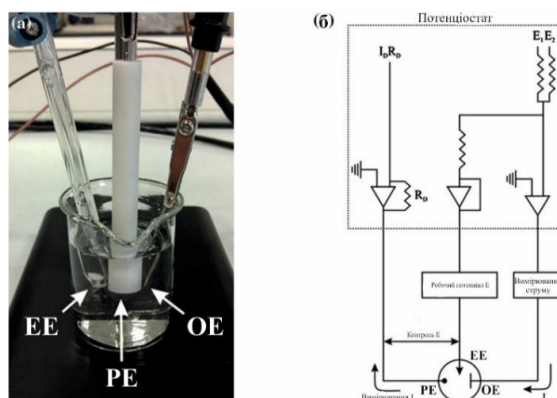
**Рис. 2.12.** Схеми електрохімічного імпедансу: еквівалентна схема константного типу (а) і розподілена схема константного типу (б)

Сигнал збудження, виражається як функція від часу :  $E_t = E_0 \sin(\omega t)$  (2.5), де  $E_t$  потенціал в момент часу  $t$ ,  $E_0$  - амплітуда сигналу;  $\omega$  - циклічна частота, у лінійній системі, сигнал відповіді  $I_t$ , зміщений у фазі ( $\varphi$ ) і має іншу амплітуду, ніж  $I_0$ .-  $I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$  (2.6).

Вираз, аналогічний закону Ома, дозволяє нам розрахувати імпедансу систему як:  $Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$  (2.7).

### 2.2.4. Формування електродів та гібридних електрохімічних систем

Найчастіше застосовують трьохелектродну комірку : 1) робочий електрод; 2) допоміжний електрод (протиелектрод); 3) еталонний електрод. Всі електроди з'єднані так, що різницю потенціалів між робочим та опорним електродом можна контролювати. Для уникнення поляризації опорного електрода, мінімізують струм який протікає через еталонний електрод, це забезпечує



**Рис. 2.13.** Експериментальна схема: еталонний електрод (хлор-срібний електрод), робочий електрод (РЕ) та опорний електрод (ОЕ, платинова фольга), занурений в розчин електроліту (а); електронна схема, еквівалентна електрохімічній комірки (б)

стабільність потенціалу між робочим та опорним електродом.

На рис. 2.13 представлена типова експериментальна установка, де застосовуються три електроди. В якості еталонного електрода використовується електрод  $Ag/AgCl$ . Опорний електрод має бути не реакційним (платина, вуглець) [28].

Диференціальна ємність при  $v = const$ :  $C(U) = \frac{dQ}{dU} = \frac{I(U)}{v}$  і  $I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} = Cv$  (2.8), а доступна енергія:  $W = \frac{1}{2} C(U_2^2 - U_1^2)$ .

Вимоги до електродів електрохімічних конденсаторів:

1. Близька поведінка до ємнісного вуглецевого електрода з ПЕШ, що має прямокутну форму ЦВА-кривої і лінійну залежність кривої гальваностатичного циклювання на етапах заряду-розряду;
- 2) Максимальна швидкість протікання редокс-реакцій на фарадеївському електроді;
- 3) Висока провідність двох електродів;
- 4) Максимальна тривалість життєвого циклу;
- 5) Широкий діапазон робочих напруг;
- 6) Електрохімічна стабільність для різних електролітів;
- 7) Екологічна безпека.

При розробці електродів для гібридних суперконденсаторів потрібно одночасно враховувати два важливі параметри: 1) збільшення активної площі електродів для посилення окисно-відновних реакцій; 2) підвищення електропровідності, щоб збільшити питому потужність. Покращення одного параметру спричиняє істотне погіршення іншого. У зв'язку з цим актуальними є дослідження використання наноструктурованих композитів матеріалів електрода, компоненти яких володіють набором необхідних властивостей.

## РОЗДІЛ III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1. Синтез матеріалів

При отриманні оксиду молібдену було застосовано гідротермальний метод синтезу. На першому етапі 4,14 г  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 6H_2O$  і 5,91 г  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (молярне співвідношення  $n(Mo): n(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1: 2$ ) змішувалися з 60 мл деіонізованої води. Утворений розчин перемішували при 70°C протягом 3 год. Після охолодження розчину до кімнатної температура було додано 9,4 мл 80% розчину гідразину  $N_2H_4 \cdot H_2O$  ( $n(Mo):n(N_2H_4 \cdot H_2O) = 1: 40$ ). Отримана суміш була

внесена в автоклав з тефлоновим покриттям. Автоклав герметизувався і витримувався при температурі 180°C протягом 12 годин. Потім автоклав охолоджували і осад, промивали водою та етанолом з відокремлюванням за допомогою центрифугування. Отриманий матеріал сушили у вакуумній печі при 60°C 3 год після чого він маркувався як позначався як М. Додатково порошок відпалювався при температурі 400°C в атмосфері аргону з позначенням М-400.

Композити оксиду молібдену та мезопористого вуглецю отримувалися аналогічним методом, за умови внесення в реакційне середовище безпосередньо перед гідротермальною обробкою пористого вуглецевого матеріалу при розрахунковому масовому співвідношенні (Mo:C=2:1). Мезопористий вуглець отримувався з використанням схеми, описаної в роботі [29] на основі природної сировини (оболонки абрикосових кісточок). Карбонізація вихідного матеріалу здійснювалася при температурі 600°C. Процедура активації передбачала термічну обробку суміші вуглецю та NaOH при масовому співвідношенні компонент, рівному 1:1. Матеріал було позначено як М/С.

### 3.2. Структурно-морфологічні та електрофізичні характеристики отриманих матеріалів

Рентгенівські дифрактограми отримані для матеріалів до (MoO<sub>2</sub>) та після відпалу (MoO<sub>2</sub>-400) показано на рис.3.1 (а-в). Як видно, матеріал MoO<sub>2</sub> перебуває в ультрадисперсному стані, про що свідчать широкі рефлекси, які можна поставити у відповідність з фазами метастабільного моноклінного триоксиду молібдену та стабільного моноклінного MoO<sub>2</sub>.

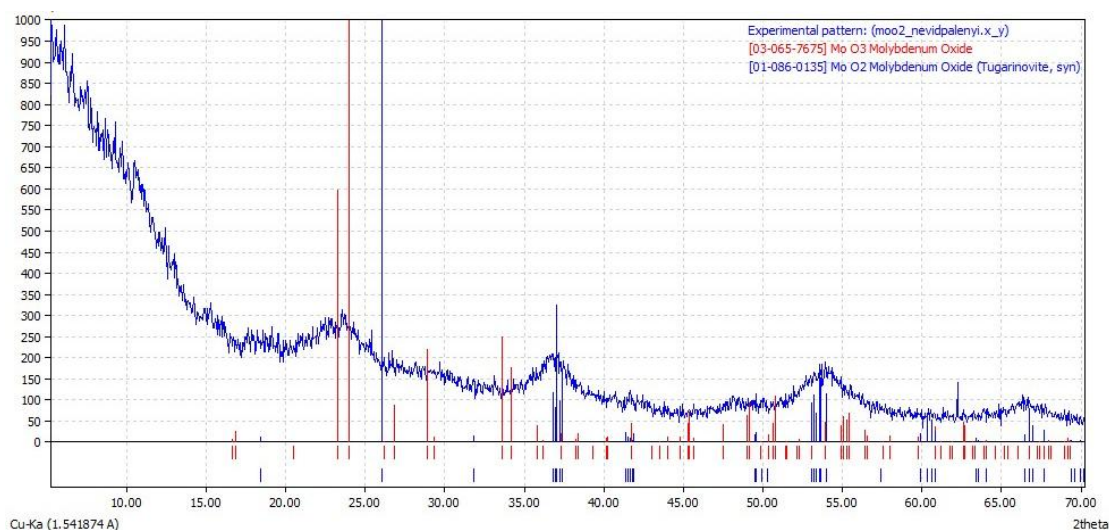


Рис.3.1, а. Дифрактограма синтезованого оксиду молібдену (суміш фаз моноклінних MoO<sub>3</sub> та MoO<sub>2</sub>)

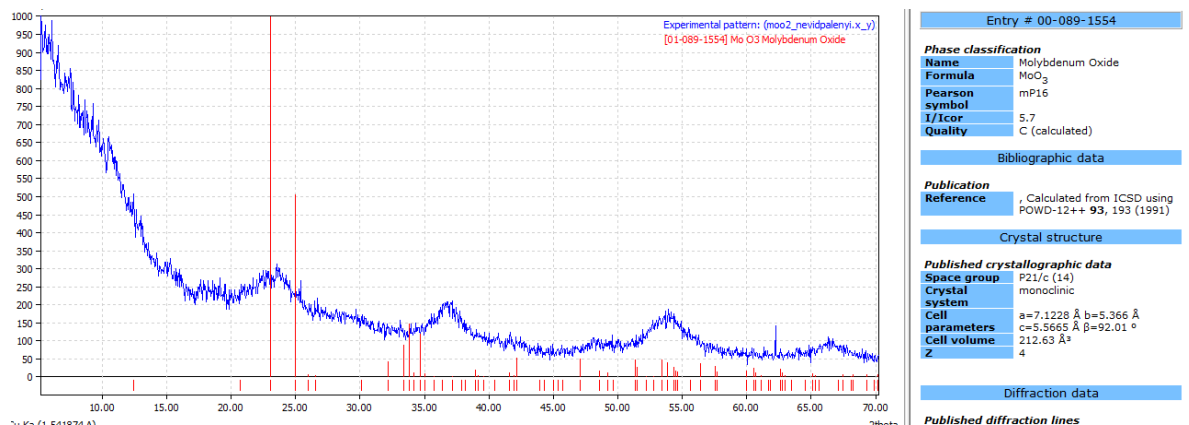


Рис.3.1,б. Дифрактограма матеріалу MoO<sub>3</sub>

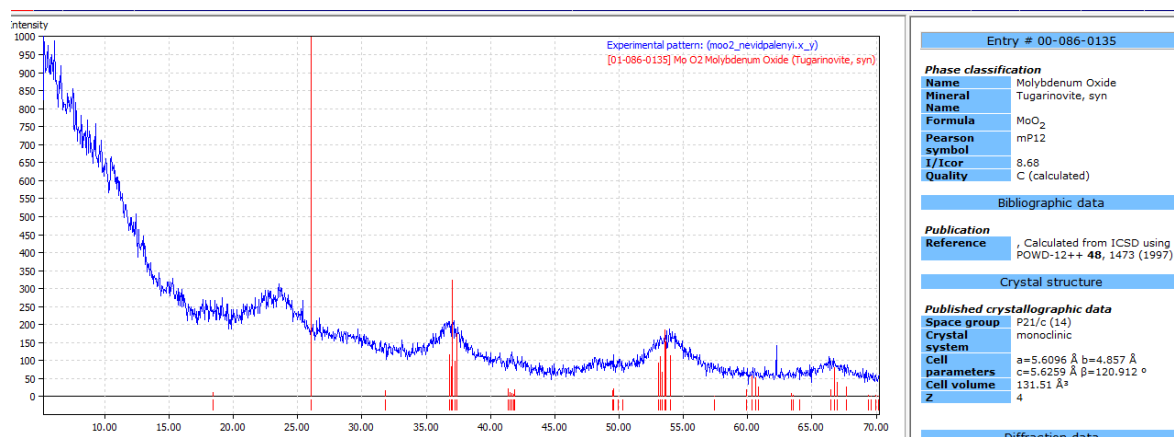


Рис.3.1,в. Дифрактограма матеріалу MoO<sub>2</sub>

Кристалічну структуру моноклінного MoO<sub>3</sub> (просторова група симетрії P2<sub>1</sub>/c) представлено на рис.3.2. Як бачимо, структура формується спотвореними октаедрами MoO<sub>6</sub>, значення сталої ґратки становлять: a=7.437 Å, b = 7.796 Å, c= 8.008 Å).

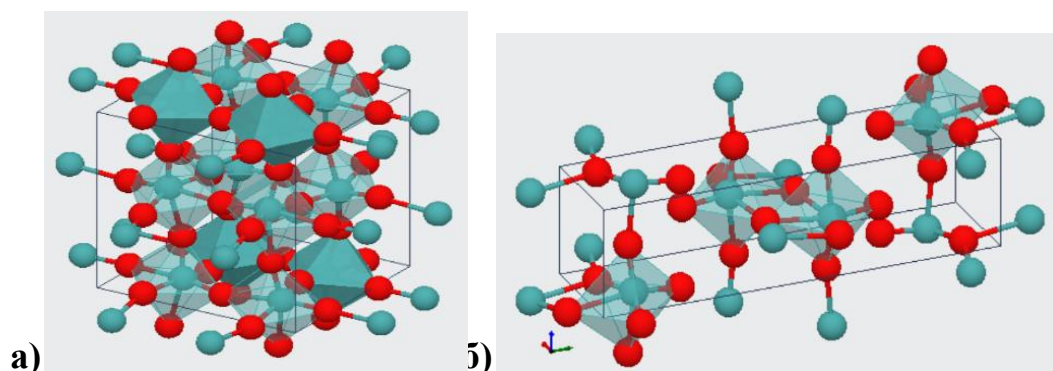
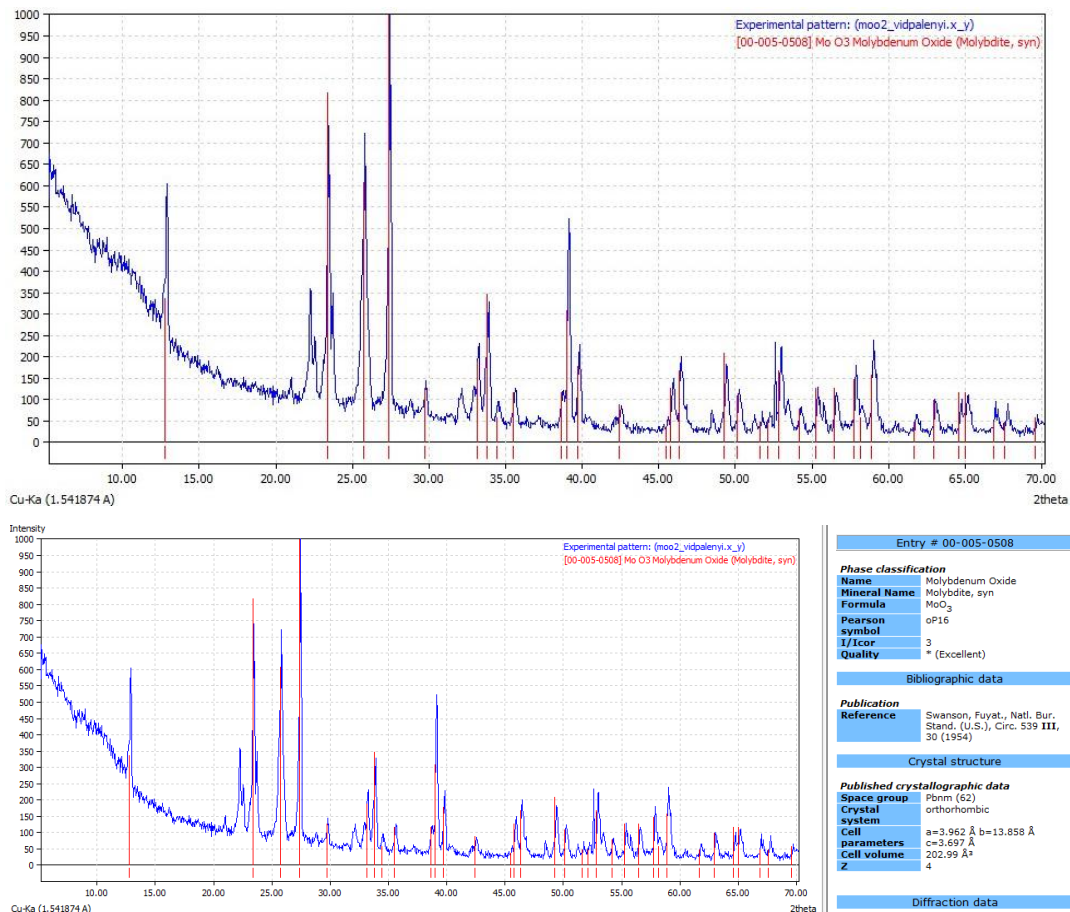


Рис. 3.2. Кристалічна структура моноклінного MoO<sub>3</sub> (а) та орторомбичного MoO<sub>3</sub> (б)

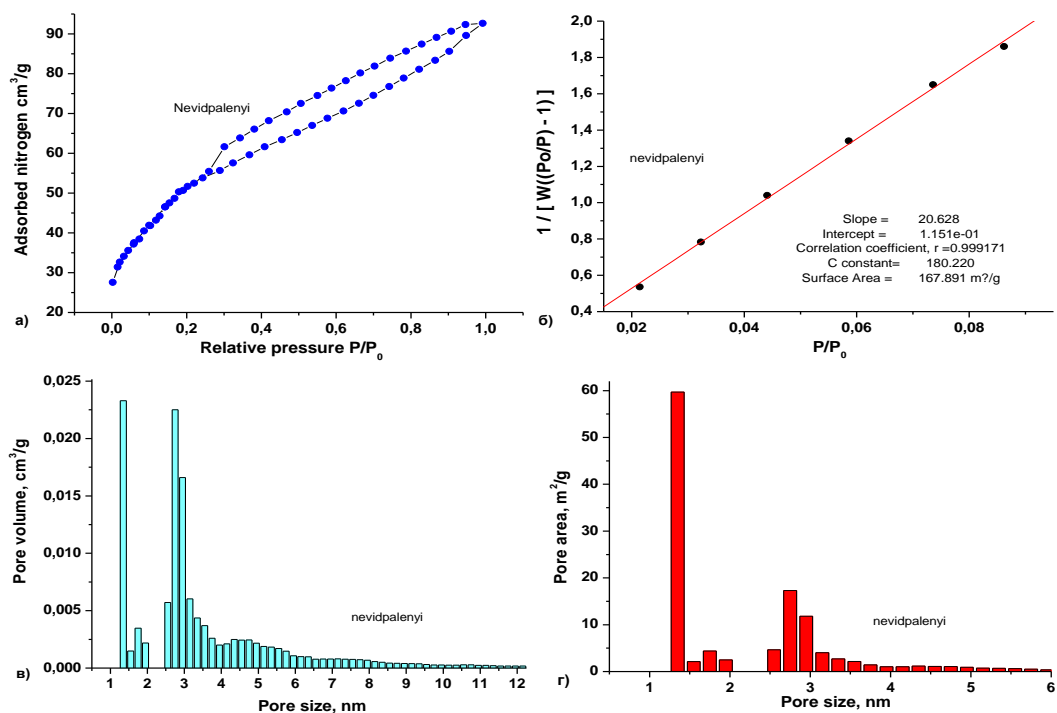
Відповідно до результатів рентгенодифрактометричних досліджень отриманий після відпалу при 400°C в атмосфері Ar зразок MoO<sub>2</sub>-400 характеризується монофазною структурою орторомбичного MoO<sub>3</sub> (рис.3.3).



**Рис.3.3.** Дифрактограма матеріалу М-400(монофазний орторомбичний  $\text{MoO}_3$ )

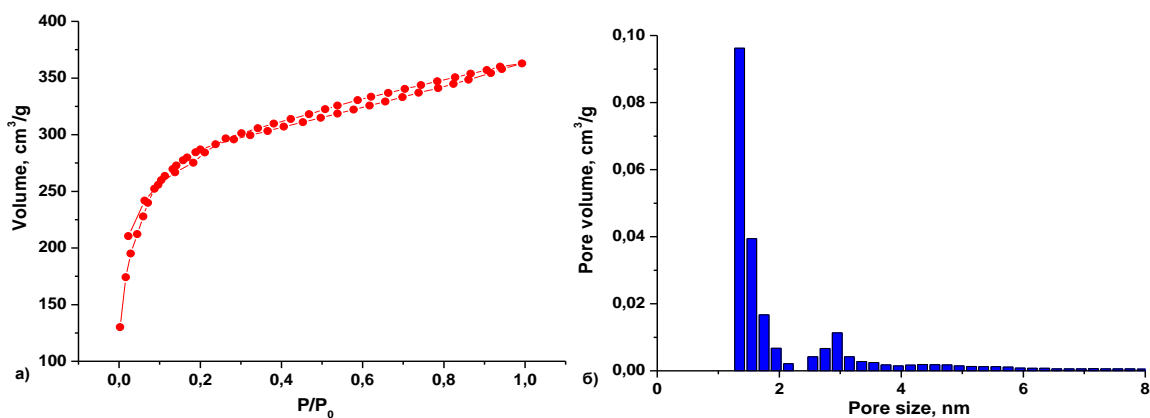
Відповідно до результатів низькотемпературної порометрії, ізотерма для невідпаленого матеріалу (суміш моноклінних фаз три- та двооксиду молібдену) належить до 4 типу і володіє широкою петлею гістерезису, що передбачає переважно мезопористу будову матеріалу (рис.3.4 а). Водночас вихід ізотерми на насичення не спостерігається, що може бути пов'язане з присутністю мікропор. Побудова залежності  $1/W((P_0/P) - 1)$  як функції відносного тиску  $P/P_0$  (рис. 3.4, б) дозволила розрахувати величину питомої площі поверхні, яка становить  $168 \text{ м}^2/\text{г}$ . Розрахунок за методом DFT розподілу пор за розмірами (рис.3.4,в) виявив, що матеріал характеризується двомодальним розподілом з максимумами при  $1,35 \text{ нм}$  та близько  $3 \text{ нм}$ . Питома площа поверхні розподілена між мікро- та мезопорами приблизно в рівних співвідношеннях (рис. 3.4, г)





**Рис. 3.4.** Ізотерма адсорбції-десорбції азоту при 77 К для зразка М (суміш моноклінних MoO<sub>3</sub> та MoO<sub>2</sub>) (а), функціональна побудова для знаходження величини питомої площі поверхні цього матеріалу (б) та розподіл пор за розмірами (в) та розподіл питомих площ поверхні за порами різного розміру (г)

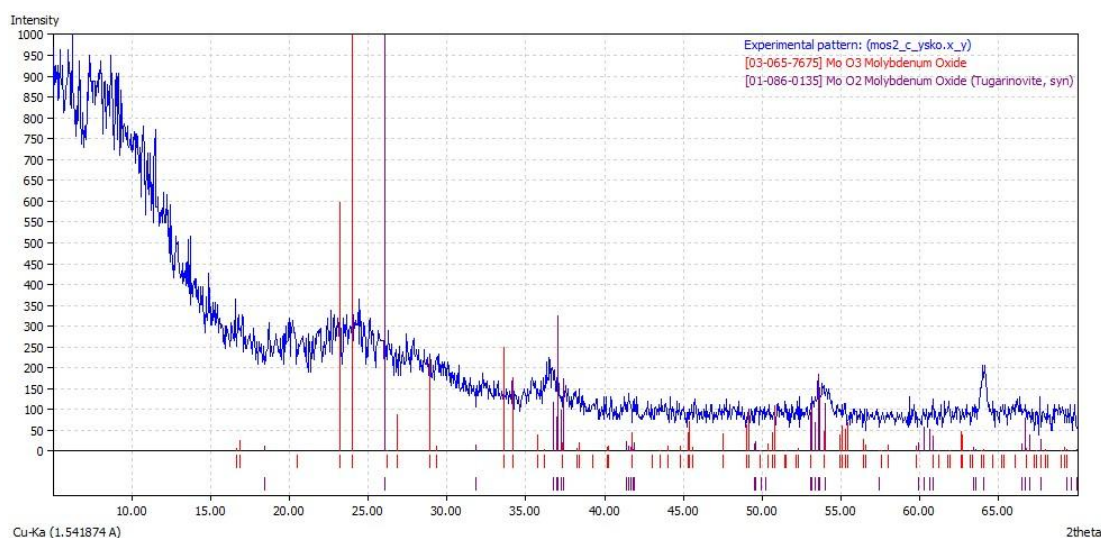
Додатково досліджувалися морфологічні характеристики мезопористого вуглецю, що використовувався при синтезі композитного матеріалу. Ізотерма близька до I типу, гістерезис мінімальний, проте присутній, що свідчить про переважно мікропористу будову. Це припущення повністю підтверджується розрахунками розподілу пор за розмірами, здійсненими за методом DFT (рис.3.5).



**Рис. 3.5.** Ізотерма адсорбції-десорбції азоту при 77 К (а) та розподіл пор за розмірами (б) для пористого вуглецевого матеріалу

Відповідно до розрахунків близько 75 % об'єму пор припадає на порожнини з середніми розмірами < 2 нм. Величина питомої площі поверхні цього вуглецевого матеріалу складає близько 1100 м<sup>2</sup>/г.

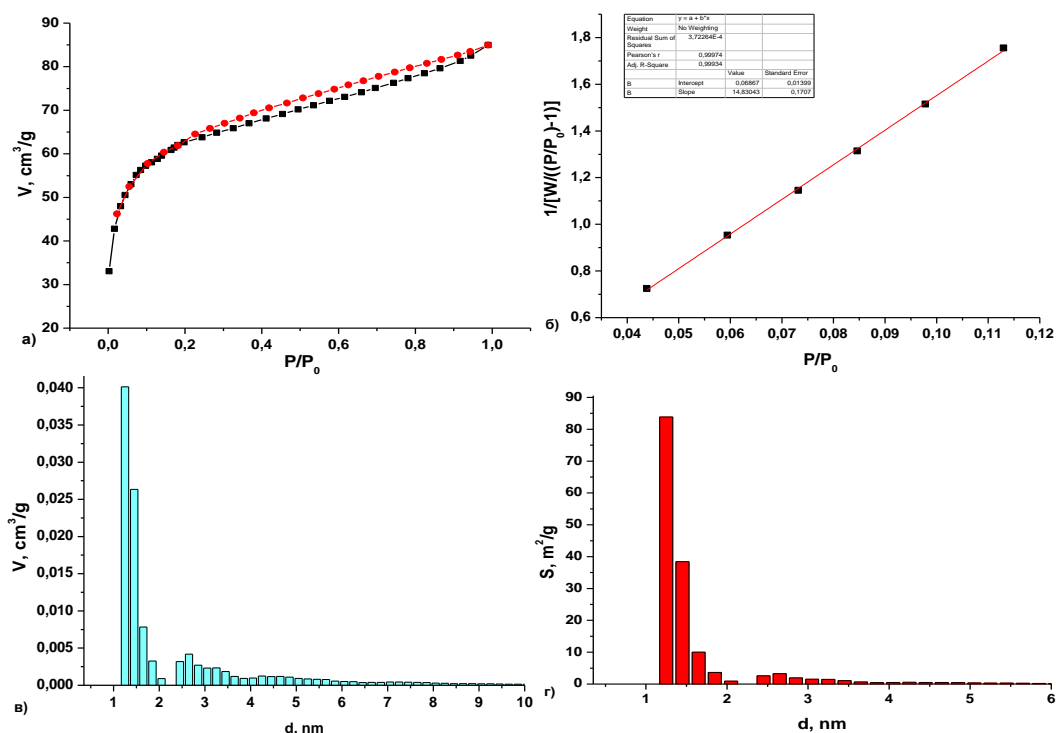
Дифрактограма композитного матеріалу М/С, отриманого без термічного відпалу є загалом близькою до результатів досліджень матеріалу М. Очікуваний прояв вмісту рентгеноаморфної вуглецевої компоненти спостерігається на дифрактограмі у вигляді гало в діапазоні кутів лічильника 7-12°. На дифрактограмі знову спостерігаються рефлекси, що можна поставити у відповідність моноклінним три- та двооксиду молібдену. Водночас, для фази моноклінного МоО<sub>2</sub> можна чітко відзначити ріст міжплощинної відстані, що можна пояснити спотвореннями ґратки матеріалу внаслідок входження вуглецевих фрагментів при гідротермальній обробці.



**Рис. 3.6** Дифрактограма матеріалу М-С ( композит на основі суміші фаз моноклінних МоО<sub>3</sub> і МоО<sub>2</sub> та мікропористого вуглецю).

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для композитного матеріалу (рис. 3.7 а) дуже схожі за характеристиками до результатів, отриманих для випадку суміші оксидів молібдену без вуглецевої компоненти (рис. 3.7 а). В обох випадках чітко спостерігається гістерезис, та прояв одночасної присутності мікро- та мезопор. Цікаво, що величина питомої площі поверхні композитного матеріалу, розрахована за допомогою функціональної побудови, представлена на рис. 3.7 б, не відрізняється різко від характеристик оксидної системи. Для композиту величина питомої площі поверхні становить близько 180 м<sup>2</sup>/г.

Узагальнюючи результати рентгеноструктурного аналізу та адсорбційної порометрії можна побудувати наступну модель. Присутність вуглецевої складової практично не впливає на фазовий склад та морфологічні властивості матеріалу на основі суміші моноклінних фаз три- та двооксиду молібдену. Це пояснюється тим, що у процесі гідротермального синтезу вуглецеві частинки формуватимуть щільні агломерати, пористо-морфологічні характеристики яких різко відрізняються від властивостей оксидної компоненти.

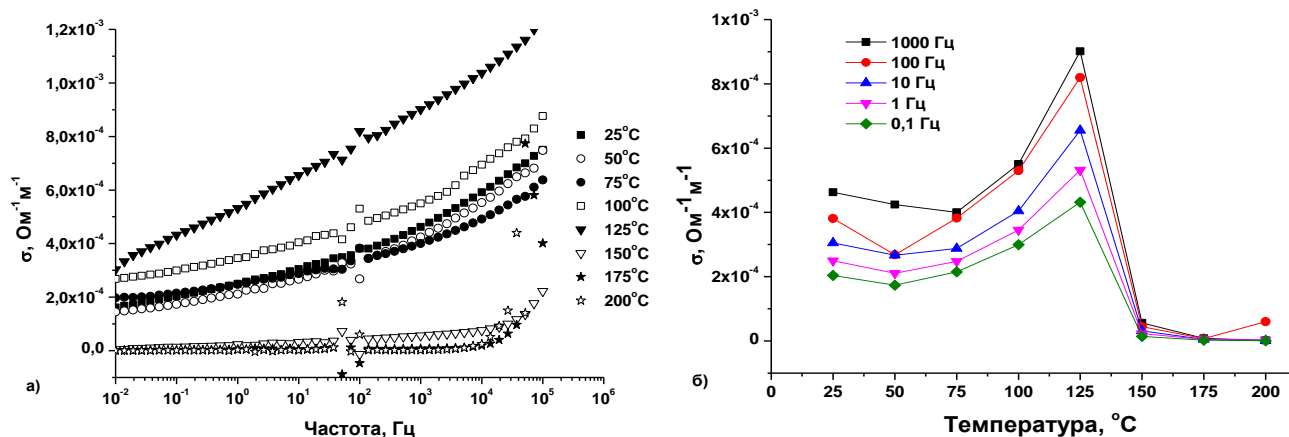


**Рис. 3.7.** Ізотерма адсорбції-десорбції азоту при 77 К для зразка М-С (композит на основі суміші моноклінних  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$  та мікропористого вуглецю) (а), функціональна побудова для знаходження величини питомої площі поверхні цього матеріалу (б), розподіл пор за розмірами (в) та розподіл питомих площ поверхні за порами різного розміру (г)

Двооксид молібдену володіє електронним типом провідності, тому для вивчення електрофізичних властивостей отриманого поведінки зразка М (суміш моноклінних  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$ ) було застосовано метод імпедансної спектроскопії. Експериментальні зразки готувалися методом пресування (зусилля 60 кН) у формі циліндрів висотою 0,25 см та площею основи 2,5 см<sup>2</sup>. Для усунення при зйомках на повітрі ймовірності окислення матеріалу при високотемпературних зйомках було обрано вузький температурний інтервал 25-200°C. Варіації значення температури зйомки не перевищували  $\pm 1$  К. Дійсна та уявна частини провідності матеріалу

визначалися в діапазоні частот 0,001-105 Гц в інтервалі температур 25-200°C. Отримані результати представлено на рис. 3.8.

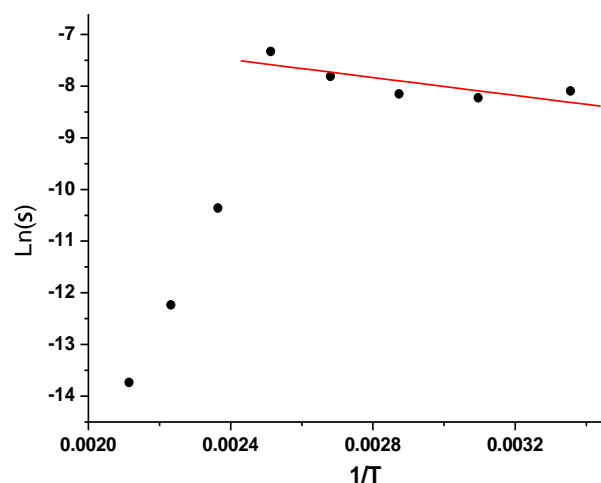
Експериментальні залежності  $\sigma(\omega)$ , отримані для матеріалу суміші оксидів молібдену характеризуються при різних температурах збільшенням швидкості росту провідності з ростом частоти струму та температури (рис.3.8). Водночас, варто зауважити нелінійну зміну питомої провідності з ростом температури, яка відтворюється для всіх частот (рис. 3.8 б).



**Рис. 3.8.** Частотні залежності дійсної частини провідності матеріалу М (суміш моноклінних  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$ ) отримані при температурах 25-200°C (а) та температурна залежність питомого опору при вибраних значеннях частоти сигналу (б)

Побудова Ареніуса дозволила розрахувати енергію активації міжзеренного провідності суміші моноклінних оксидів  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$  (рис. 3.9). Встановлено, що енергія активації електропровідності в цьому випадку становить  $(0,075 \pm 0,018)$  еВ.

Отримане значення енергії активації провідності узгоджується з даними [30], відповідно до яких структура кристалу моноклінного  $\text{MoO}_2$  формується координаційними октаедрами  $\text{MoO}_6$ , в яких  $\text{Mo}^{4+}$  володіє електронним станом  $\text{Mo}-3d_2(\uparrow) 3d_0(\downarrow)$ , причому  $t_{2g}$ -орбіталь лише частково розташовується в октаедричному кристалічному полі  $\text{MoO}_6$  наслідком чого є близький до



**Рис. 3.9.** Побудова Ареніуса для випадку температурної залежності провідності суміші моноклінних оксидів  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$ , отриманих гідротермальним методом

металічного тип провідність матеріалу ріст температури викликає зменшення величини питомої провідності  $\text{MoO}_2$  [31].

### 3.3. Аналіз електрохімічних властивостей отриманих матеріалів

Отримані системи апробувалися як електродні матеріали гібридних СК. Для ідентифікації окисно-відновних реакцій, що вносять вклад у загальну ємність, проводились потенціодинамічні сканування електродів на основі отриманої провідності суміші моноклінних оксидів  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$  (рис. 3.10).

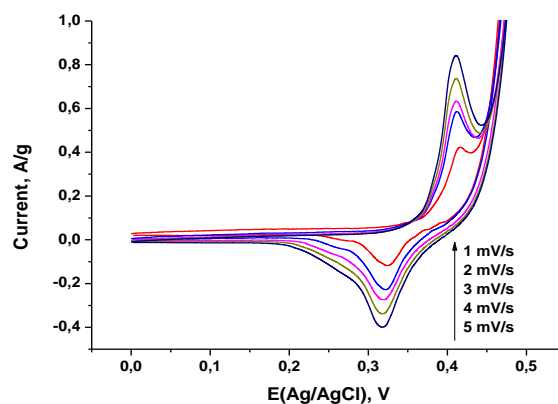
На ЦВА-кривих, отриманих для електрода на основі суміші моноклінних оксидів  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$  за умови використання одномолярного водного розчину  $\text{KOH}$  на катодній та анодній вітках чітко спостерігаються симетричні піки, що відповідають редокс-реакціям. Положення піків не змінюється при зростанні швидкості сканування потенціалу в діапазоні 1-5 мВ/с, що є переконливим свідченням перебігу дифузійно-контрольованих оборотних процесів.

Значення питомих ємностей розраховувалися за даними циклічної вольтамперометрії відповідно. Використовуючи результати ЦВА-аналізу було розраховано значення питомої ємності  $C$ , згідно з рівнянням:

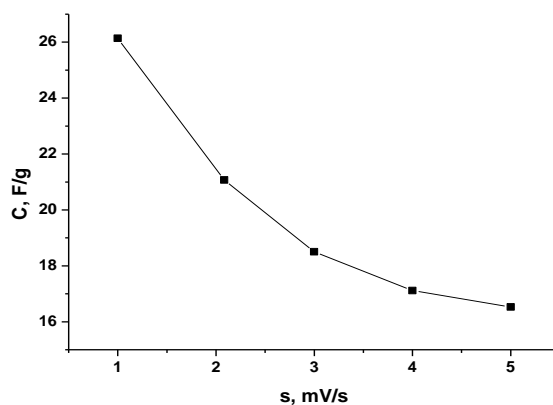
$$C = \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU / 2mv(U_2 - U_1),$$

де  $U_1$  і  $U_2$  це мінімальний та максимальний потенціали в якому здійснювалося сканування,  $I(U)$  – залежність струму від напруги,  $m$  – маса електродного матеріалу,  $v$  – швидкість сканування.

Встановлено, що для випадку



**Рис.3.10.** ЦВА-криві отримані для електроду на основі суміші моноклінних оксидів  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$  (електроліт – водний розчин 1 М  $\text{KOH}$ )



**Рис. 3.11.** Залежність питомої ємності електродів на основі суміші моноклінних оксидів  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$  (електроліт – водний розчин 1 М  $\text{KOH}$ ) від швидкості сканування потенціалу

застосування електродного матеріалу на основі отриманої гідротермальним методом суміші моноклінних оксидів  $\text{MoO}_3$  та  $\text{MoO}_2$  максимальне досягнуте значення питомої ємності (при швидкості сканування 1 мВ/с) становить близько 26 Ф/г.

## ВИСНОВКИ

1. Гідротермальним золь-гель методом здійснено синтез ультрадисперсних оксидних систем на основі моноклінних оксидів молібдену, а також композиту моноклінні оксиди молібдену/вуглець.

2. Кристалічна мікроструктура та морфологічні характеристики отриманих матеріалів досліджено методами рентгеноструктурного аналізу та низькотемпературної адсорбції азоту.

3. Встановлено, що матеріал отриманий при гідротермальному синтезі до відпалу є сумішшю моноклінних фаз три- та двооксиду молібдену. Відпал в інертній атмосфері при температурі  $400^\circ\text{C}$  веде до переходу метастабільного триоксиду в стабільний двооксид та монофазного стану зразка. За умови використання мікропористого вуглецю як компоненти реакційного середовища фазовий склад матеріалу не змінюється проте спостерігається зростання міжплощинних відстаней в двооксиді молібдену, зумовлене, ймовірно, входженням в кристалічну ґратку вуглецевих фрагментів на етапі гідротермального синтезу.

4. Енергія активації провідності суміш моноклінних фаз три- та двооксиду молібдену становить близько  $(0,075 \pm 0,018)$  еВ.

5. При застосуванні гідротермально синтезованої суміші моноклінних фаз три- та двооксиду молібдену в якості основи електродної композиції для гібридного суперконденсатора досягнуто значення питомої ємності до 26 Ф/г при швидкості сканування потенціалу 1 мВ/с.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Sarangapani, S., B. V. Tilak, and C.P. Chen. "Materials for electrochemical capacitors: theoretical and experimental constraints." *Journal of the Electrochemical Society* 143.11 (1996): 3791.
2. Choi, Bong Gill, et al. "3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities." *ACS nano* 6.5 (2012): 4020-4028.
3. Farsi, Hossein, et al. "On the pseudocapacitive behavior of nanostructured molybdenum oxide." *Journal of Solid State Electrochemistry* 14.4 (2010): 643-650.
4. Gao, Fenglei, Lijie Zhang, and Shaoming Huang. "Fabrication horizontal aligned MoO<sub>2</sub>/single-walled carbon nanotube nanowires for electrochemical supercapacitor." *Materials Letters* 64.4 (2010): 537-540.
5. Rahman, Faizur, Shafiqur Rehman, and Mohammed Arif Abdul-Majeed. "Overview of energy storage systems for storing electricity from renewable energy sources in Saudi Arabia." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.1 (2012): 274-283.
6. Long, Jeffrey W., et al. "Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes." *Mrs Bulletin* 36.7 (2011): 513-522.
7. Beliakov, A. I., and A. M. Brintsev. "Development and application of combined capacitors: double electric layer-pseudocapacity." *Proceedings of the 7 th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Florida Educational Seminars, Deerfield Beach, Florida, USA Dec. 1997.*
8. Smart, Lesley E., and Elaine A. Moore. *Solid state chemistry: an introduction.* CRC press, 2016.
9. Lou, Xiong Wen, and Hua Chun Zeng. "Hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanorods via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate." *Chemistry of materials* 14.11 (2002): 4781-4789.
10. Inzani, Katherine, et al. "Electronic properties of reduced molybdenum oxides." *Physical chemistry chemical physics* 19.13 (2017): 9232-9245.

11. Sen, Sapan Kumar, et al. "Effect of gamma ( $\gamma$ -) irradiation on the structural, morphological, optical and electrical properties of spray pyrolysis-deposited h-MoO<sub>3</sub> thin films." *Surfaces and Interfaces* 17 (2019): 100377.
12. Cox, Paul Anthony. *Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties*. Vol. 27. Oxford university press, 2010.
13. Brandt, Björn G., and A. C. Skapski. "A refinement of the crystal structure of molybdenum dioxide." *Acta Chem. Scand* 21.3 (1967).
14. Liu, Jingguo, et al. "Enhanced field emission properties of MoO<sub>2</sub> nanorods with controllable shape and orientation." *Materials Letters* 58.29 (2004): 3812-3815.
15. Scanlon, David O., et al. "Theoretical and experimental study of the electronic structures of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>2</sub>." *The Journal of Physical Chemistry C* 114.10 (2010): 4636-4645.
16. Gulino, A., et al. "Influence of metal–metal bonds on electron spectra of MoO<sub>2</sub> and WO<sub>2</sub>." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92.12 (1996): 2137-2141.
17. Rogers, Donald B., et al. "Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures." *Inorganic chemistry* 8.4 (1969): 841-849.
18. Peng, Zhao. "Preparation and Characterization and Reducing Properties of MoO<sub>3</sub> Nano-Fibers." *Nanofibers—Production, Properties and Functional Applications* (2011): 135.
19. Chang, Zhipeng, et al. "Synthesis, electronic and chemical properties of MoO<sub>x</sub> clusters on Au (1 1 1)." *Surface science* 512.1-2 (2002): L353-L360.
20. Koziej, Dorota, et al. "Interplay between size and crystal structure of molybdenum dioxide nanoparticles—synthesis, growth mechanism, and electrochemical performance." *Small* 7.3 (2011): 377-387.
21. <http://www.heuristic.su/effects/catalog/est/byId/description/64/index.html>
22. Everett, Douglas Hugh, and Frank Sidney Stone, eds. *The structure and properties of porous materials*. Vol. 10. Butterworths, 1958.
23. Hill, Terrell L. "Corresponding States in Multilayer Step Adsorption." *The Journal of Physical Chemistry* 59.10 (1955): 1065-1067.



24. Sing, Kenneth SW. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)." *Pure and applied chemistry* 57.4 (1985): 603-619.

25. Sing, Kenneth SW. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)." *Pure and applied chemistry* 57.4 (1985): 603-619.

26. Lowell, S., et al. "Adsorbate cross-sectional area as a function of the BET C constant." *Journal of Colloid and Interface Science* 86.1 (1982): 191-195.

27. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. *Электрохимический импеданс*. М.: Наука, 1991. 336 с.

28. Brownson, Dale AC, and Craig E. Banks. "Interpreting electrochemistry." *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. Springer, London, 2014. 23-77.

29. Boichuk V., et al. "Effect of Synthesis Conditions on Pseudocapacitance Properties of Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials." *Journal of Nano Research*. Vol. 59. Trans Tech Publications Ltd, 2019.

30. Pu, Enqiang, et al. "Ultrathin MoO<sub>2</sub> nanosheets with good thermal stability and high conductivity." *AIP Advances* 7.2 (2017): 025015.

31. Ben-Dor, L., and Y. Shimony. "Crystal structure, magnetic susceptibility and electrical conductivity of pure and NiO-doped MoO<sub>2</sub> and WO<sub>2</sub>." *Materials Research Bulletin* 9.6 (1974): 837-844.