Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 66.017; 538.9 (043) Қолжазба құқығында

НҰРБОЛАТ ШЫРЫН ТАҢЫРБЕРГЕНҚЫЗЫ

Көміртекті материалдар мен металл оксидтері негізінде суперконденсаторларға арналған электродты композиттер

8D07110-Материалтану және жаңа материалдар технологиясы

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесші:
ф.-м.ғ.д.,профессор
Абдуллин Хабибулла Абдуллаевич

Шетелдік ғылыми кеңесші:
PhD Моджтаба Мирзоян
Батыс Шотланидия университеті
(Пейсли, Ұлыбритания)

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2024

МАЗМҰНЫ

МАЗМҰНЫ.....2

ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР.....5

КІРІСПЕ.....6

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертация энергияны электрохимиялық сақтау электродтарын жасау үшін көміртекті материалдар мен металл оксидтерінің композиттерін өндіруге, сондай-ақ синтезделген және тотықсызданған кобальт оксиді электродтары және синтезделген белсендірілген көмір мен кобальт оксидінен тұратын композит негізіндегі электродтардың морфологиясы мен электрлік қасиеттерін зерттеуге арналған.....6

Зерттеу пәні кобальт нанобөлшектері және белсендірілген көмір негізінде синтезделген Co@AC композиті мен Co_3O_4 нанобөлшектерін алу әдістері, олардың құрылымы және электрхимиялық қасиеттері.…7

Диссертациялық зерттеудің мақсаты суперконденсатор электродтарын жасауға арналған материалдарды синтездеудің тәжірибелік әдістерін зерттеу, электрохимиялық конденсаторлардың тәжірибелік үлгілерін дайындау болып табылады.....7

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:.....7

Қорғауға шығарылатын тұжырымдар:.....8

1 ӘДЕБИ ШОЛУ.....11

1.1 Электрохимиялық конденсаторлар.....11

1.1.1 Қос электр қабаты бар конденсаторлар (EDLC).....13

1.1.2 Қос қабатты модельдер.....15

1.1.3 Псевдоконденсаторлар (ПК).....17

1.1.4 Гибридті суперконденсаторлар.....18

1.2 Электрохимиялық конденсаторларға арналған электродты материалдар.....20

1.3 Көміртегі негізіндегі электродты материалдар.....21

1.4 Көміртекті өндіру әдістері.....25

1.5 Электролиттер.....26

2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ.....29

2.1 Газдың адсорбция/десорбция әдісімен бетінің ауданы мен кеуектілігін өлшеу.....29

2.2 Электрохимиялық зерттеу әдістері.....33

2.2.1 Электрохимиялық импеданстық спектроскопия (EIS).....33

2.2.2 Циклды вольтамперометрия (CV).....35

2.2.3 Гальваностатикалық заряд-разряд.....38

2.3 Жұмыста қолданылған зерттеу әдістері мен қондырғылар.....39

3 ТӘЖІРИБЕ ЖҮРГІЗУ РЕТТІЛІГІ.....42

3.1 Белсендірілген көмірден электродтар және конденсаторлар жасау технологиясы.....42

3.2 Электродқа арналған сұйық фаза.....43

3.2.1 Ацетон қосылған электродтар.....43

3.2.2 Пирролидон қосылған электродтар.....47

3.3 Электродтарды күміс наножіпшелерімен (AgNW) беріктендіру.....48

3.4 Co_3O_4 бөлшектерін синтездеу.....52

3.4.1 Co_3O_4 бөлшектерінің пиролиз синтезі.....52

3.4.2 Co_3O_4 наноұнтақтарын химиялық тұндыру әдісімен алу.....53

3.5 Кобальт Co бөлшектерімен легирленген AC белсендірілген көмірді – Co@AC композитін синтездеу.....54

3.5.1 Резорцин-формальдегидті аэрогелдер алу (RF).....54

3.5.2 Көміртекті аэрогельдерді алу (Co-RFC) -карбонизация процесі. .57

3.5.3 Белсендірілген көмір аэрогельдерін алу (Co-RFCA) – белсендіру процесі.....59

3.5.4 Электрод дайындау технологиясы.....60

3.5.5 Ұяшық құрылымы.....60

3.6 Белсендірілген көмір мен графен негізіндегі электродтар.....61

4 КОБАЛЬТ ОКСИДІ НЕГІЗІНДЕГІ ЭЛЕКТРОДТАРДЫҢ ПСЕВДОСЫЙЫМДЫЛЫҒЫН АРТТЫРУ.....67

4.1 Кобальт оксидінің құрылымдық ерекшеліктері.....67

4.1.1 Пиролиз әдісімен алынған Co_3O_4 бөлшектері.....67

Синтезделген кобальт оксидін сутегі ағынында термиялық тотықсыздандыру жолымен кобальттың нанобөлшектері (Re-Co_3O_4) алынды. Тотықсыздандыру 200-300 ºC температура аралығында сутегі ағынында кварц пешінде жүргізілді, үлгілер 2 сағат өңделгеннен кейін сутегі ағынында бөлме температурасына дейін салқындатылды.....67

4.1.2 Химиялық тұндыру әдісімен алынған Co_3O_4 бөлшектері.....70

4.2 Co_3O_4 және тотықсыздандырылған Re-Co_3O_4 электродтарының электрохимиялық қасиеттері.....71

4.2.1 Co_3O_4 бөлшектерін H_2-өңдеу.....71

4.2.2 Co_3O_4 бөлшектерінен жасалған электродтарды H_2-өңдеу.....77

5 СИНТЕЗДЕЛГЕН CO@AC КОМПОЗИТІ НЕГІЗІНДЕГІ СИММЕТРИЯЛЫ КОНДЕНСАТОР.....87

5.1 Co@AC негізіндегі электродтар.....87

5.2 Co@AC композитінің негізгі сипаттамалары және электрохимиялық өлшеулер.....87

5.3 Co@AC негізіндегі симметриялы конденсатор дайындау.....93

ҚОРЫТЫНДЫ.....97

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....99

ҚОСЫМША А.....110

ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР

CoO – Кобальт (II) оксиді
Co_3O_4 – Кобальт (II, III) оксиді $CoO•Co_2O_3$ қосындысы
C_4H_7NO – пирролидон
ГО – Графен оксиді
АС – Белсендірілген көмір
CTNs – Көміртекті нанотүтікшелер
АУВ – Белсендірілген көміртекті талшықтар
СЭМ – Сканерлеуші электронды микроскопия
ТЭМ – Жарықтандырушы электронды микроскопия
XRD – Рентгендік дифракция
ASC – Асимметриялық суперконденсаторлар
CV – Циклдік вольтамперметрия
GCD – Гальваностатикалық заряд/разряд
EIS – Электрохимиялық импеданс спектроскопиясы
EDLC – Қос электр қабатты конденсаторлар
PVDF – Поливинилиденфторид
PTFE – Политетрафторэтилен
ЭӨП – Электронды өткізгіш полимер
БМА – Бетінің меншікті ауданы
CVD – Бу фазасынан химиялық тұндыру әдісі
AgNW – күміс наножіпшелері
NaCl – Натрий хлориді
$AgNO_3$ – Күміс нитраты
KBr – Калий бромиді
ЭГ – Этиленгликоль
ПВП – Поливинилпирролидон
$Zn(NO_3)_2$ – Цинк нитраты
$Co(NO_3)_2$ – Кобальт нитраты
$C_6H_{12}N_4$ – Уротропин
CH_4ON_2 – Мочевина
ПК – Псевдоконденсаторлар
ГК – Гибридті конденсатор

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертация энергияны электрохимиялық сақтау электродтарын жасау үшін көміртекті материалдар мен металл оксидтерінің композиттерін өндіруге, сондай-ақ синтезделген және тотықсызданған кобальт оксиді электродтары және синтезделген белсендірілген көмір мен кобальт оксидінен тұратын композит негізіндегі электродтардың морфологиясы мен электрлік қасиеттерін зерттеуге арналған.

Зерттеу өзектілігі. Суперконденсаторлардың сыйымдылығын арттыру үшін гибридті электродтар көбінесе жоғары меншікті бетті қамтамасыз ететін көміртекті материалдарды (белсендірілген көмір, көміртекті нанотүтіктер, графен және т.б.) және псевдосыйымдылық әсерін көрсететін ауыспалы металл оксидтерінің нанобөлшектерін пайдалана отырып жасалады.

Ауыспалы металд оксидтерімен қатар конденсаторлар үшін электродтарды дайындау кезінде кобальт оксидін қолдану кең таралған және тотығу-тотықсыздану реакцияларының көптігіне, жоғары теориялық сыйымдылығына, төмен құнына және электр өткізгіштігінің болуына байланысты жоғары сыйымдылыққа қол жеткізу үшін перспективті бағыт болып табылады.

Бірақ, біздің білуімізше, жоғары сыйымдылықты алу үшін электрохимиялық өлшеулер процесінде анодтық тотығу кезінде өсірілген, жұқа қабатты оксидпен қапталған металл нанобөлшектерді қолдану туралы зерттеулер өте аз. Сонымен қатар мұндай тәсілдің бірқатар артықшылықтары бар: металл нанобөлшектерінің өлшемі мен оксидті қабат қалыңдығының аздығы электродтың төмен кедергін қамтамасыз етеді және жылдам зарядталу мен фарадейлік реакциялардың кең спектріне ықпал етеді. Сондықтан бұл жұмыста кобальт оксидін сутегіні атмосферасында тотықсыздандыру арқылы алынған металл кобальттан гибридті конденсатор жасау жөніндегі зерттеулер ұсынылған.

Нөлдік, бір өлшемдік, екі өлшемдік және үш өлшемдік наноқұрылымдарды синтездеу сияқты әртүрлі әдістер жоғары меншікті сыйымдылығы және жоғары салмақтық жүктемесі бар Co_3O_4 негізінде аккумуляторлық үлгідегі электродтарды синтездеу үшін қолданылады. Алайда бұл электродтардың электрондық өткізгіштігі салыстырмалы түрде төмен. Электродтардың жоғары псевдосыйымдылық қасиеттеріне қол жеткізу үшін меншікті беті үлкен және псевдосыйымдылық қасиетке ие Co_3O_4 нанобөлшектерін немесе оусидтің жұқа қабықшаларын пайдалану қажет. Сондықтан бұл жұмыста электродтар жасауға арналған жоғары меншікті сыйымдылыққа ие кобальт оксиді аэрозоль пиролизі және химиялық шөгу әдісі сияқты әртүрлі әдістермен синтезделген.

Суперконденсаторларды дайындау кезінде шығыны аз және жоғары өнімділікті қамтамасыз ете алатын зерттеулер өзекті болып табылады. Екі электроды бірдей материалдан жасалған және массасы мен ауданы бірдей симметриялы конденсаторлар асимметриялық жүйелермен салыстырғанда

неғұрлым қарапайым өндірістік процестерді талап етеді. Осылайша, симметриялы конденсаторлар жаппай өндіріс кезінде тиімділік тұрғысынан тартымды. Алайда суперконденсаторлар үшін неғұрлым кең таралған материал болып табылатын белсендірілген көмірден (AC) жасалған симметриялы конденсаторлардың сыйымдылығы оңтайландырылмайды. Бұл айнымалы ток конденсаторының анодты және катодты электродтарының потенциалдары әр түрлі болуынан. Сондықтан кобальт нанобөлшектерінен және Co@AC синтезделген белсендірілген көмірден жасалған композит негізіндегі симметриялы электродтары бар суперконденсаторды дайындау жөніндегі диссертацияда ұсынылған зерттеу өзекті жұмыс болып табылады.

Зерттеу нысандары – нысандары – көміртекті материалдар, Co_3O_4 нанобөлшектері, Ag наножіпшелері, суперконденсаторларға арналған Co_3O_4 электродтары және Co@AC композитінен жасалған электродтар.

Зерттеу пәні кобальт нанобөлшектері және белсендірілген көмір негізінде синтезделген Co@AC композиті мен Co_3O_4 нанобөлшектерін алу әдістері, олардың құрылымы және электрхимиялық қасиеттері.

Зерттеу пәні кобальт нанобөлшектері және белсендірілген көмір негізінде синтезделген Co@AC композиті мен Co_3O_4 нанобөлшектерін алу әдістері, олардың құрылымы және электрхимиялық қасиеттері.

Диссертациялық зерттеудің мақсаты суперконденсатор электродтарын жасауға арналған материалдарды синтездеудің тәжірибелік әдістерін зерттеу, электрохимиялық конденсаторлардың тәжірибелік үлгілерін дайындау болып табылады.

Көрсетілген мақсатты жүзеге асыру үшін келесідей тапсырмалар мен міндеттер алға қойылды:

1. Суперконденсатор электродтарын дайындау үшін кобальт оксиді нанобөлшектерін алу әдістерін әзірлеу;
2. Алдын-ала берілген сипаттамаларға сай, құрамында кобальт нанобөлшектері бар белсендірілген көмірді синтездеу;
3. Алынған материалдардың сипаттамаларын зерттеу және электродтардың жоғары электрхимиялық параметрлеріне қол жеткізу әдістерін әзірлеу;
4. Әртүрлі технологиялық өңдеулердің электродтың электрхимиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу.

Зерттеу әдістері: Сканерлеуші (СЭМ) және жарықтандырушы (ТЭМ) электронды микроскопия, Рентгенді дифракция (XRD), Раман спектроскопиясы, Электрохимиялық импеданс спектроскопиясы (EIS), Циклдық вольтамперометрия (CV), Гальваностатикалық заряд-разряд әдісі (GCD), Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS), БЭТ әдісі (газдың адсорбция/десорбция әдісі), Энергодисперсті рентгендік спектроскопия (EDX).

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:

Диссертациялық жұмыстың жаңалығы мен бірегейлігі онда **алғаш рет**:

1. Co_3O_4 нанобөлшектерінің тотықсыздандырудан кейінгі электрохимиялық белсенділігі және меншікті электрсыйымдылығының өзгерісі анықталды.

2. H_2-өңдеу режимдерінің Co_3O_4 нанобөлшектерінен жасалған электродтардың меншікті сыйымдылығының ұлғаюына жауапты жұқа электрохимиялық белсенді қабатты қалыптастыруға әсері зерттелді.

3. Тотықсыздану процесінде Co_3O_4 нанокристалл құрылымының CoO фазасына трансформациясы және тотығу кезінде CoO құрылымынан Co_3O_4 құрылымына кері ауысу ерекшеліктері зерттелді.

4. Кобальт және белсендірілген көмір негізінде синтезделген Co@AC композитінен жасалған симметриялы суперконденсатор жасау әдістері және олардың электрхимиялық қасиеттері зерттелді.

Қорғауға шығарылатын тұжырымдар:

1. Co_3O_4 негізіндегі электродтардың сыйымдылығының артуы Co_3O_4 бөлшектерін 300 °C-ге дейінгі температурада 1 сағатқа дейін сутегі атмосферасында тотықсыздандыру, кейін баяу тотықтыру арқылы жүзеге асырылады.

2. Co_3O_4 нанобөлшектері негізіндегі электродтарды 275 °C температурада тотықсыздандыру оның құрылымын бұзбайды және электродтардың меншікті сыйымдылығын 4-5 есе арттырады, бұл ретте Co^{2+}/Co^{3+} ауысуы сыйымдылыққа айтарлықтай үлес қосады.

3. Co_3O_4 бөлшектерінің бетін белсендіру және электродтардың электрохимиялық белсенділігін арттыру нанобөлшектердің қайта кристалдануы нәтижесінде жүзеге асады, мұнда Co_3O_4 нанокристалл құрылымының CoO фазасына өзгеруі және Co^{2+} күй концентрациясының өсуі H_2-өңдеуімен басталады.

4. Симметриялы конденсаторға арналған кобальт нанобөлшектері және белсендірілген көмір негізіндегі композитті (Co@AC) синтездеу теріс электродтың сыйымдылығын сақтай отырып, фарадей реакциялары есебінен оң электродтың сыйымдылығын ~3 еседен астам арттырады.

Зерттеудің ғылыми – тәжірибелік маңыздылығы

Осы зерттеудің ғылыми-тәжірибелік маңыздылығы көміртекті материалдар мен металл оксидтері негізіндегі композитті материалдарды жасауға арналған жаңа тәсілдерді әзірлеуде, бұл электрохимиялық конденсаторлардың сипаттамаларын едәуір жақсартуға мүмкіндік береді. Белсендірілген көмір мен кобальт нанобөлшектерін қолдану материалдардың синергетикалық өзара әрекеттесуінің арқасында электродтардың меншікті сыйымдылығын арттырып, қайтымды сыйымдылықты ұлғайтуға және циклдік заряд-разрядтау кезінде тұрақтылықты жақсартуға ықпал етеді. Бұл жоғары энергия тығыздығын, ұзақ мерзімде жұмыс істеуге қабілетін және электромеханикалық жүктемелерге төзімділікті қажет ететін энергияны сақтау және түрлендіру құрылғыларына арналған заманауи суперконденсаторлар үшін өте маңызды. Co_3O_4 нанобөлшектері негізіндегі композиттерді синтездеу және құрылымдық модификациялау кедергісі төмен және тотығу-тотықсыздану

реакцияларының жоғары жылдамдығын сақтай алатын жұқа белсенді қабат түзу арқылы олардың электрохимиялық қасиеттерін арттыруға мүмкіндік берді. Жоғары сыйымдылықты қамтамасыз ету үшін оңтайландырылған симметриялы электродтарды жасау өндірістік процестерді жеңілдетіп, олардың бағасын төмендетуге ықпал етеді, зерттеу барысында қол жеткізілген дайын шешімдер өнеркәсіптік деңгейде энергия сақтау құрылғыларын өндіруде перспективалы етеді. Жұмыс нәтижелері энергия сақтау жүйелерінің тиімділігін және экономикалық қолжетімділігін арттыру үшін маңызды, ғылыми және қолданбалы міндеттерді қанағаттандыруға бағытталған.

Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі.

Диссертациялық жұмыс AP09058501 «Энергияны сақтау және фотоэлектрохимиялық құрылғылар үшін перспективті наноқұрылымды материалдар жасаудың технологиялық негіздерін жасау», AP09259253 «Электрохимиялық энергияны жинақтау және сақтау құрылғыларына арналған көміртекті композиттерді әзірлеу» 2021-2023 жж. мемлекеттік гранттық қаржыландыру жобалары аясында жүргізілді.

Автордың жеке үлесі.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты мен міндеттері ғылыми жетекші ф.-м.ғ. д., Абдуллин Хабибулла Абдуллаевичпен бірлесе отырып құрылды. Метал оксидтерін синтездеу, кобальт нанобөлшектері және белсендірілген көмір негізіндегі Co@AC композитін синтездеу, электродты жинау және электрохимиялық сипаттамаларды зерттеу бойынша тәжірибелік өлшемдер кешенін автор жеке өзі жүргізді. Алынған Co@AC композитінің XRD және белсендірілген көмір БЭТ нәтижелерін автор Пейсли қаласында өткен тағылымдама аясында жеке алды. Синтезделген үлгілердің беттік морфологиясы және Раман спектрлері әл–Фараби атындағы ҚазҰУ–нің Ашық типтегі Ұлттық нанотехнологиялық зертханасының және Батыс Шотландия Университетінің зерттеу тобының көмегімен алынды. Диссертацияда баяндалған барлық нәтижелер және қорытындылар ғылыми жетекшімен бірлесіп жасалынды. Автор ғылыми жетекшімен бірлесе отырып ғылыми мақалаларды жазуға және жұмыс нәтижелерін конференцияларға қатысу арқылы жұмыстың аппробациядан өтілуіне тікелей қатысты.

Жүргізілген зерттеулердің апробациясы.

Зерттеу нәтижелері бойынша диссертациялық жұмысты жазу барысында жасалған зерттеу жұмыстарының нәтижелері келесідей халықаралық ғылыми-техникалық конференцияларда көрсетіліп, қорғалды: The 8 International conference on nanomaterials and advanced energy storage system INESS-2020 (Astana, 2020), «Фараби әлемі» халықаралық студенттер мен жас ғалымдар конференциясы (Алматы, 2021). XVI «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» конференциясы (Санкт-Петербург 2021).

Жарияланымдар.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 9 баспалық жұмыс жарияланды. Соның ішінде Scopus базасында CiteScore көрсеткіштік

процентильге ие Q2 квартиліне кіретін журналдарда 3 мақала, ҚР БҒМ БҒСБК ұсынатын ғылыми журналдарда 3 мақала, халықаралық ғылыми - практикалық конференциялардың жинақтарында 3 ғылыми жұмыс жарияланды, олардың 1 Scopus базасына кіреді.

Диссертация құрылымы мен көлемі

Диссертациялық жұмыс 79 суреттен, 3 кестеден, 33 формуладан және қосымшадан тұратын 108 бет көлемінде жазылған. Жұмыс қысқартулар мен шартты белгілер, кіріспе, 5 негізгі бөлім, қорытынды және 153 қолданылған әдебиеттер тізімін қамтиды.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Электрохимиялық конденсаторлар

Суперконденсаторлар немесе электрохимиялық конденсаторлар ион өткізгіш мембранамен бөлінген екі электродтан және осы электродтарды электрлік байланыстыратын электролиттен тұрады [1]. Кернеу әсерінен электродтар поляризацияланады, бұл электролиттегі иондардың электрод бетінде қарама-қарсы полярлы қос электрлік қабаттар түзуіне әкеледі. Қос электрлік қабаттардың түзілуіне қоса, кейбір иондар қабаттың ішіне еніп, жұтылған иондарға айналады, бұл құбылыс псевдосыйымдылыққа әсер етіп, суперконденсатордың жалпы сыйымдылығын арттырады. Электрохимиялық конденсаторлардың негізгі артықшылығы – олардың жоғары меншікті қуаты, бұл параметр кәдімгі қуат элементтерінен 10^6 есе артық болуы мүмкін [2]. Конденсатордың меншікті сыйымдылығы төмендегі формула бойынша анықталады:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} A \tag{1.1}$$

мұндағы C — конденсатордың меншікті сыйымдылығы, ε_0 ($8{,}854 \times 10^{-12}$ Ф/м) – вакуумның диэлектрлік өтімділігі, ε_r – ортаның салыстырмалы диэлектрлік өтімділігі (қатты немесе сұйық бөлім шекарасының), A ($м^2$/г) – электрод бетінің ауданы, d (м) – электрод арасындағы қашықтық немесе диэлектрик қалыңдығы. Бұл формула конденсатордың сыйымдылығын материалдық параметрлер мен құрылымдық сипаттамалар арқылы есептеуге мүмкіндік береді.

Теория жүзінде электрохимиялық конденсаторда (E) сақталатын немесе ол арқылы берілуі мүмкін энергия мөлшері оның сыйымдылығына (C) және оның жұмыс кернеуіне (V) пропорционал және 1.2 формула бойынша анықталады:

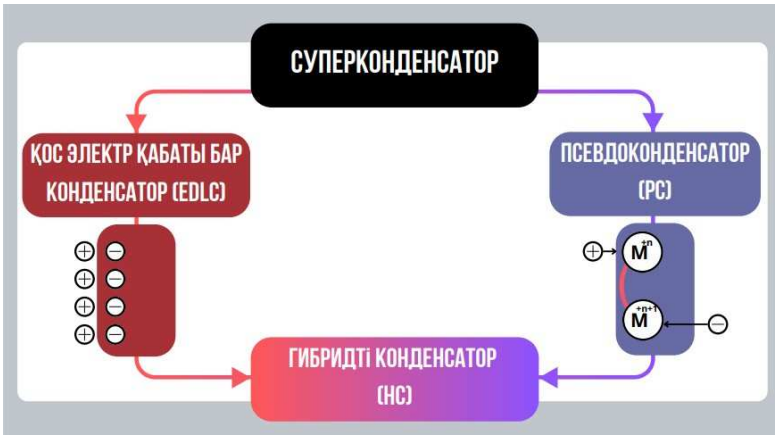
$$E = \frac{1}{2} C V^2 \tag{1.2}$$

мұндағы кернеудің (V) мәні қолданылатын электролит түріне байланысты. Электрохимиялық конденсаторлардың сақталған энергиясы электролиттің кернеу терезесіне, электрод бетінің ауданына және негізгі материалдың кеуектілігіне тікелей тәуелді. Электрохимиялық конденсатордың меншікті қуатына (P) әсер ететін факторлар 1.3 теңдеуінде көрсетілген:

$$P = \frac{1}{4R} V^2 \tag{1.3}$$

мұндағы V – конденсатордың жұмыс кернеуі, R (R_{ESR}) – эквивалентті тізбектелген кедергі (ішкі кедергі), ол электрод кедергісінен, электролит

кедергісінен және электрод материалының кеуектеріне иондардың диффузиясы әсерінен болатын кедергіден тұрады [3]. Әдеттегі электрохимиялық конденсатор электродына жақсы коррозияға төзімділік, беткі ауданының үлкендігі, жақсы ток өткізгіштік, жоғары температураға төзімділік, кеуектің өлшемін бақылай алу, материалдың қол жетімділігі, қолданылатын материалдардың өзара үйлесімділігі секілді талаптар қойылады. Суперконденсаторларда қолдану үшін пайдаланылатын белсенді материалдан жасалған электродтардың электрохимиялық қасиеттері олардың электрохимиялық сипаттамаларының деңгейін анықтайды. Бұл электрохимиялық конденсаторлардың үш түріне, атап айтқанда қос электр қабаты бар конденсаторға (EDLC), псевдоконденсаторға (PC) және гибридті конденсаторға (HC) алып келеді. Электрохимиялық конденсаторларды осылайша жіктеу олардың заряд сақтаудағы бірегей механизміне негізделген: олар фарадейлік, фарадейлік емес және осы екі механизмнің комбинациясы болып бөлінеді. Электродтың бетіндегі зарядтың физикалық жолмен бөлінуі фарадейлік емес болып табылады және ол химиялық байланыстардың үзілуі және пайда болуына қатысы жоқ [4]. Ал зарядты жинақтаудың фарадейлік механизмі кезінде тотығу-тотықсыздану реакциясы және электрод пен электролит арасында зарядтың тасымалдануы жүреді. Жоғарыда аталған зарядты жинақтау механизмдеріне негізделген электрохимиялық конденсаторлардың түрлері 1.1-суретте көрсетілген.



Сурет 1.1 – Зарядты жинақтау механизмі бойынша суперконденсаторлардың жіктелуі [5]

Суперконденсатор немесе электрохимиялық конденсатор зарядтарды жинақтайтын және зарядтарды электростатикалық немесе фарадейлік жолмен босататын энергия жинақтау құрылғысы болып табылады [5]. Конденсатор алғаш рет 18 ғасырда ойлап табылған және оның жұмыс істеу принципін неміс ғалымы Эвальд Юрген фон Клейст зерттеген [6]. Беккер алғаш рет 1957 жылы қос электр қабаты бар конденсатор (EDLC) деп аталатын беткі ауданы үлкен көміртекті материал негізіндегі конденсаторды патенттеді [7]. 1970 жылдары Конвей және басқа ғалымдар кейбір материалдар беткі бөлігіне жақын жерде

тотығу-тотықсыздану реакциясын көрсететінін, ал олардың электрохимиялық қасиеттері EDLC суперконденсаторының қасиеттеріне өте жақын екенін байқады, бұл псевдосыйымдылықтың пайда болуына әкеледі [8]. Беткі қабатқа жақын жерде тотығу-тотықсыздану реакциясын көрсететін бұл материалдар олардың тотығу-тотықсыздану қабілетіне байланысты зарядтың жинақталуының әлдеқайда жоғары деңгейін қамтамасыз етеді.

Суперконденсатордың электрохимиялық сипаттамаларын оның энергия тығыздығы, меншікті қуаты және меншікті сыйымдылығы бойынша анықтауға болады. Суперконденсатор энергиясының тығыздығы масса бірлігіне сақталатын энергияның мөлшері ретінде анықталады және 1.4 теңдеуі бойынша есептеледі [9].

$$E_{max} = \frac{C\Delta V^2}{28,8} \tag{1.4}$$

мұндағы C – меншікті сыйымдылық (Ф/г) және V (Вольт) – пайдаланылатын электролит кернеуінің жұмыс терезесі. Суперконденсатордың энергия тығыздығы термині сондай-ақ көлемдік тығыздықты да (Вт сағ/л) сипаттайды, ал суперконденсатордың энергия тығыздығы Вт·сағ/кг өлшем бірлігімен өлшенеді. Меншікті қуат (Вт/кг) суперконденсаторлардың өнімділік сипаттамаларын көрсететін маңызды параметрлердің бірі, ол жинақталған энергияның масса бірлігіне берілу жылдамдығы ретінде анықталады және 1.5 теңдеуде көрсетілгендей есептеледі [9].

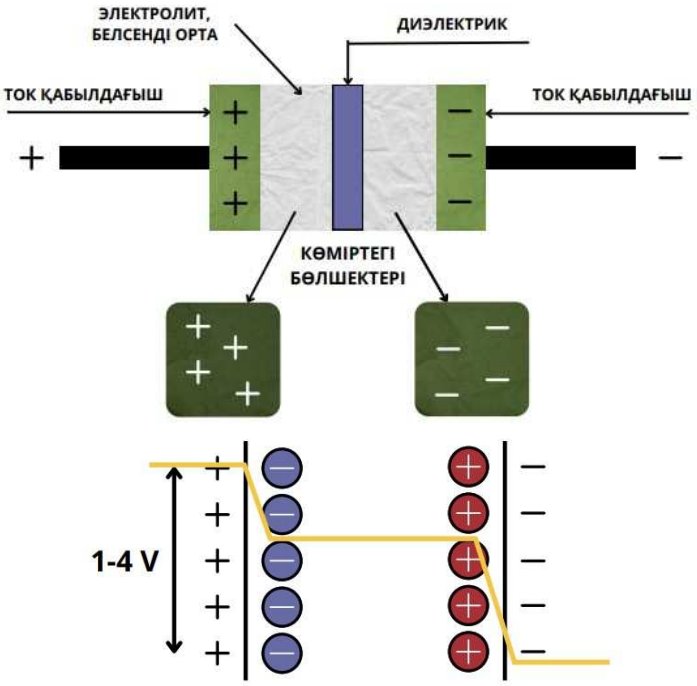
$$P_{max} = \frac{3,6E}{\Delta t} \tag{1.5}$$

мұндағы E – энергия тығыздығы (Вт·сағ/кг), Δt (с) – гальваностатикалық заряд-разряд уақыты. 1.1, 1.2 және 1.3 теңдеулерінен C, V және R_S параметрлері суперконденсатордың өнімділігіне әсер ететін ең маңызды параметрлер екені анық. Суперконденсатордың энергиясы мен меншікті қуатын меншікті сыйымдылықты, жұмыс кернеуін ұлғайту арқылы және эквивалентті тізбекті кедергіні азайту есебінен жақсартуға болады.

1.1.1 Қос электр қабаты бар конденсаторлар (EDLC)

Қос электр қабаты бар конденсатор (EDLC) 1.2 суретте көрсетілгендей, электрод/электролит [6] бөлу шекарасында зарядты жинақтау және бөлу механизмін пайдалана отырып, энергияны жинақтайды. EDLC энергиясының жинақталу процесі, 19 ғасырда Гельмгольц алғаш рет сипаттап көрсеткендей, оң және теріс электродтардың бетінде сәйкесінше теріс және оң зарядтардың электростатикалық жинақталуына негізделген. Гельмгольц қос қабат моделінде электрод/электролит шекарасында атом қашықтығымен бөлінген қарама-қарсы зарядтың қос қабаты пайда болады деп болжаған. Кейін бұл модель сыйымдылықты есептеу кезінде анықталған қателер себебінен қайта өңделді

[9]. EDLC суперконденсаторларды жасау үшін көміртегі негізіндегі материалдар, атап айтқанда, белсендірілген көмір, көміртекті аэрогелі, көміртекті нанотүтікшелер (CTNs), графен және олардың композиттері пайдаланылады, себебі олардың беттік меншікті ауданы үлкен, электр өткізгіштігі және электрохимиялық белсенділігі жоғары [10]. Беткі бөліктегі диссоциация, сондай-ақ электролит пен кристалдық тордағы иондардың адсорбциясы EDLC суперконденсаторында, 1.2 суретте көрсетілгендей, заряд жасау механизмін іске қосады [11]. Электродтың бетіндегі электрондарды жинақтау процесі «фарадейлік емес» болып табылады және зарядталу циклы кезінде электрондардың теріс электродтан оң электродқа ауысуы сыртқы жүктеменің әсерінен жүреді.



Сурет 1.2 –EDLC-нің заряд/разряд механизмі [6]

Электролитте катиондар теріс электродқа қарай қозғалады, ал аниондар оң электродқа тартылады. EDLC разрядтау процесі жоғарыда сипатталған зарядтау циклының кері механизмі болып табылады. Сонымен қатар, EDLC электрод/электролит шекарасында зарядты тасымалдау және таза иондармен алмасу болмайды. Бұл зарядтау және разрядтау циклі кезінде электролит концентрациясының тұрақты болуына мүмкіндік береді, ал ол өз кезегінде қос қабаттың шекарасында энергияның жинақталуына мүмкіндік береді. Конденсаторды жалпақ пластина деп қарастыра отырып, EDLC сыйымдылығын 1.6 теңдеуімен есептеуге болады.

EDLC электродтарының қос қабатын $Эл_1$ және $Эл_2$ деп белгілесек, A^- – аниондар, K^+ – катиондар, ал электрод пен электролит арасындағы бөлу

шекараларын // деп қарастырсақ, EDLC заряд/разрядтау циклі механизмін 1.6-1.9 теңдеулері арқылы көрсетуге болады [12-14].

Оң электрод үшін:

$$Эл_1 + A^- \quad заряд \rightarrow \quad Эл^+_1 // A^- + e^- \tag{1.6}$$

$$Эл^+_1 // A^- + e^- \quad разряд \rightarrow \quad Эл_1 + A^- \tag{1.7}$$

Теріс электрод үшін:

$$Эл_2 + K^+ + e^- \quad заряд \rightarrow \quad Эл^-_2 // K^+ \tag{1.8}$$

$$Эл^-_2 // K^+ \quad разряд \rightarrow \quad Эл_2 + K^+ + e^- \tag{1.9}$$

EDLC электродтары қос қабат бетінің ауданын барынша ұлғайту үшін кеуекті көміртек немесе көміртекті аэрогельдер сияқты беттік ауданы барынша үлкен болатын материалдардан жасалады. Себебі электродтардағы кеуектер электродтың бетіндегі электронды және иондық зарядтар арасындағы қашықтықтың өте аз болуын қамтамасыз етеді. Мысалы, кеуекті көміртекті электродтардың беттік ауданы 1000-2000 $м^2/г$ дейін жетуі мүмкін [15-16].

1.1.2 Қос қабатты модельдер

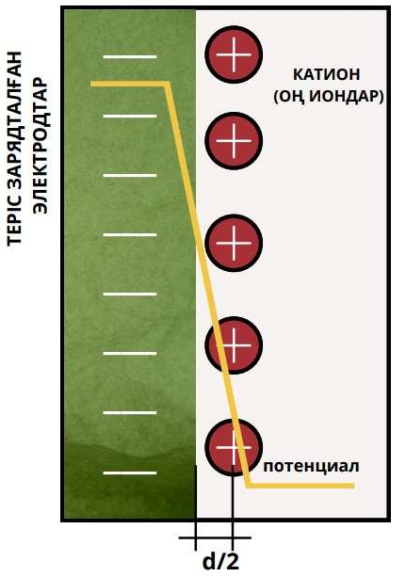
Бұл модель оң және теріс зарядтардан тұратын екі қабаттық жүйеден құралған. Қабаттар арасы атомдық ара-қашықтыққа тең, ол қарама-қарсы зарядтардың арасын бөліп тұрады және бұл екі заряд 1.2-суретте көрсетілген жазық конденсатордың екі қабатына эквивалентті.

Қос қабаттың бірінші моделін алғаш рет Гельмгольц енгізді. Екі өткізгіш электрод электролит ерітіндісіне батырылған кезде бөлу шекарасы пайда болады. Бұл екі электрод пен электролиттің бөлу шекарасында теріс және оң зарядтардың пайда болуына алып келеді. Осы зарядталған қабаттар арасындағы бөлу қашықтығы әдетте 1.3-суретте көрсетілгендей иондардың радиусына (d/2) тең. Гельмгольц электрондарды тасымалдау реакциясы болмайды, алайда электрод материалы мен электролит арасындағы өзара әрекеттестік электростатикалық процеске байланысты болады деп болжаған. Бұл электростатикалық процесс электродтың бетінде электродтың артық немесе жеткіліксіз болуынан туындайтын заряд тығыздығының сақталуынан туындайды. Қос электр қабаты молекулалық диэлектриктен және зарядтардың электростатикалық жинақталуынан пайда болады. Интерфейс бейтарап қалуы үшін электродта пайда болатын зарядтар электродтың бетіне жақын жерде иондарды қайта бөлу есебінен теңестіріледі. Бұдан бөлек, тартылған иондар электродтың бетіне жақындайды және қос қабат пайда болады, бұл электродтағы зарядтарды теңестіреді.

Герман фон Гельмгольц ұсынған Гельмгольц моделі электрод пен электролит арасындағы интерфейсті сипаттауға арналған алғашқы

модельдердің бірі болып табылады. Ол қос электр қабатын екі параллель пластинадан тұратын конденсатор ретінде қарастырады: бір пластина - бұл электродтағы заряд, ал екіншісі - ерітіндідегі электродтың бетіне тартылған иондар.

Алайда, интерфейстегі нақты процестерді сипаттау үшін бұл модельдің бірқатар кемшіліктері мен шектеулері бар. Біріншіден, ол иондарды электродтың бетінен белгіленген қашықтықта статикалық орналасады деп болжай отырып, ерітіндідегі иондардың диффузиясын ескермейді. Іс жүзінде иондар жылу және электр өрістерінің әсерімен қозғалуға қабілетті, олардың қозғалысы қабаттағы зарядтың таралуына әсер етеді. Екіншіден, Гельмгольц моделі электрод бетіндегі иондардың адсорбциясын ескермейді, бұл кезде иондар электродпен тікелей байланысып, адсорбциялық қабат түзетін процестерді елемейді. Бұл жеңілдету модельдің дәлдігін төмендетеді, өйткені адсорбция қос қабаттың құрылымын қалыптастыруда маңызды рөл атқарады. Ақырында, Гельмгольц моделі электродтың бетіндегі еріткіш молекулалары мен иондардың бағыт-бағдарына әсер етуі мүмкін кернеудің әсерін толыққанды сипаттамайды [17].

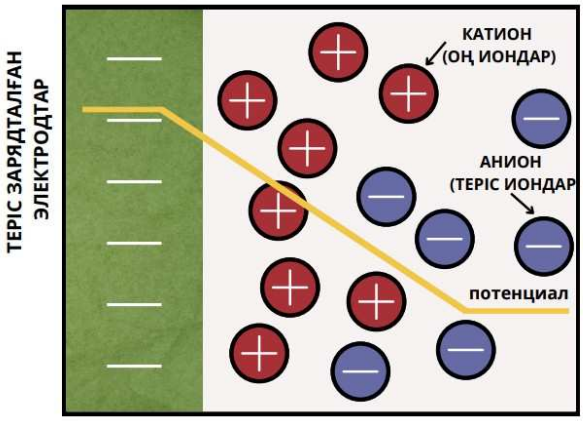


Сурет 1.3 – Гельмгольц моделі [17]

Электрод-электролит интерфейсіндегі процестерді неғұрлым барабар сипаттау үшін иондардың диффузиясын ескеретін Гуи-Чепмен моделі және Гельмгольц пен Гуи-Чепмен идеяларын үйлестіретін және адсорбциялық әсерлерді қамтитын Стерн моделі сияқты жетілдірілген модельдер әзірленді. Бұл тәсілдер нақты жүйелердегі қос электр қабатының құрылымы мен қасиеттерін толығырақ сипаттайды.

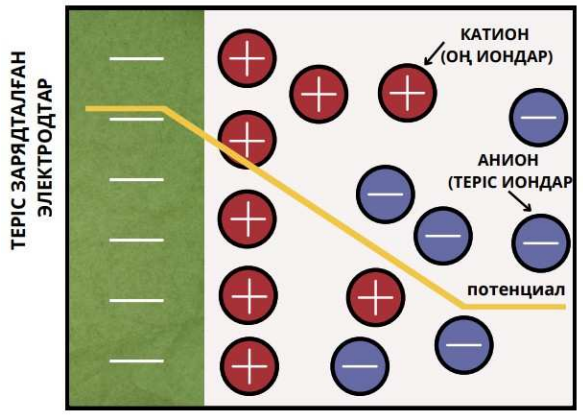
Гуи мен Чепмен 1910 жылы EDLC сыйымдылығы тұрақты емес екенін, және ол электролиттің концентрациясына және берілетін потенциалға тәуелді екенін байқаған. Олар электролиттегі иондар жылу флуктуациясының әсерінен жинақы ықшамдалған күйде қалмайды деп болжады [18-20]. Бұл көлемдік

зарядтың диффузиясын тудырады және 1.4-суретте көрсетілгендей электрод бетінде иондардың жинақталуына кедергі келтіреді.



Сурет 1.4 – Гуи-Чепмен моделі [18]

Штерн 1924 жылы шағын және диффузиялық қабаттарды қоса отырып, Гельмгольц және Гуи-Чепмен модельдерін дамытты. Штерн моделі бойынша кейбір иондар электродта жинақталып, Штерннің ішкі қабатын құрады, ал басқа иондар диффузияға ұшырап, Гуи-Чепмен моделін құрады. Штерннің моделінде жұтылған иондарға арналған қабат бар [21]. 1947 жылы Грэмс те кейбір иондық бөлшектер Штерн қабаты арқылы өтуі мүмкін деп болжаған, бұл ретте электродтың бетімен тікелей байланыста болатын иондар «ерекше жұтылған иондар» деп аталады.



Сурет 1.5 – Штерн моделі [21]

1.5-суретте көрсетілген Штерн моделі арнайы жұтылған иондар арқылы өтетін Гельмгольцтың ішкі жазықтығын және электродтардан аз қашықтықта еріген иондар арқылы өтетін Гельмгольцтың сыртқы жазықтығын сипаттайды. Гельмгольцтың сыртқы жазықтығының артында диффузиялық қабат бар.

1.1.3 Псевдоконденсаторлар (ПК)

Арнайы адсорбцияланған ион электролиттен қос қабатқа кірген кезде псевдосыйымдылық пайда болады. Псевдоконденсаторлар электр энергиясын электродтардың бетіндегі фарадейлік кері тотығу-тотықсыздану реакциясы есебінен жинайды, ол сондай-ақ еріген және жұтылған ионнан туындайтын электролит пен электрод арасындағы электрондық зарядты тасымалдаумен қатар жүреді. Конвей және басқалары [8] псевдоконденсатордың сыйымдылық, электр-химиялық сипаттамаларын көрсететін үш түрлі Фарадей механизмін атап өткен. Олар интеркаляцияның псевдосыйымдылығы, тотығу-тотықсыздану потенциалының псевдосыйымдылығы және төмен потенциалды тұндыру механизмдері [2, 22].

Интеркаляциялық псевдосыйымдылық механизмі кеуекті электродты материалдарға электролиттерден иондарды интеркалирлеу (кристалдық қабаттар арасына ион, атомдардың енуі) және диффузиялау үшін кеңістік құруға мүмкіндік береді. Интеркаляциялық псевдосыйымдылық механизмі кезінде кристаллографиялық фазалық ауысу жүрмейді, оның орнына иондар тотығу-тотықсыздану материалының қабаттарына енеді.

Псевдосыйымдылықтың тотығу-тотықсыздану механизмі зарядты көшірудің фарадейлік процесімен сүйемелденетін электрод материалының бетіндегі иондардың электрохимиялық адсорбциясы нәтижесінде пайда болады. Псевдосыйымдылықтың тотығу-тотықсыздану процесі интеркаляциялық псевдосыйымдылықтан айырмашылығы тотығу-тотықсыздану процесінде иондардың жұтылуы белсенді электродтың бетінде жүреді, ал интеркаляциялық механизмде иондар белсенді электродтың ішіне енеді. Тиісінше, тотығу-тотықсыздану псевдосиымдылығы көп болу үшін меншікті беттің ауданы үлкен болуы керек.

Псевдосыйымдылықтың осы механизмдеріне физикалық процестер, қабықшаның морфологиясы және белсенді электрод ретінде пайдаланылатын материал түрі әсер етеді [8]. Ауыспалы металл оксидтері мен өткізгіш полимерлер псевдоконденсаторлық электродтарды дайындау үшін пайдаланылатын негізгі материалдар болып табылады, себебі оларда тотығу-тотықсыздану реакциясы жүреді.

1.1.4 Гибридті суперконденсаторлар

Гибридді суперконденсаторлар симметриялы және ассимметриялы болып келетін екі түрлі суперконденсаторлардың конфигурациясынан құралған түрі.

Симметриялық типтегі гибридті суперконденсатор екі бірдей композитті электродтан және олардың арасын бөліп тұратын диэлектриктен тұрады. Соңғы жылдары көптеген зерттеушілер графен/көміртекті нанотүтікше (КНТ) [23], белсендірілген көмір/КНТ [24], MnO_2/графен [25], MnO_2/КНТ [26-28] сияқты энергия тығыздығы жоғары композиттік электродтары бар симметриялы гибридті суперконденсаторларды зерттеді.

Асимметриялық гибридті суперконденсатор – бұл бір мезгілде EDLC механизмі мен псевдоконденсатор принциптерін үйлестіретін гибридті суперконденсатордың екінші түрі, мұндағы алғашқы принциптер катодта, ал

зарядтың/энергияның жинақталуының кейінгі принциптері анодта іске асырылады. Көп жылдар бойы электродтардың бұл конфигурациясы асимметриялық гибридті суперконденсаторды әзірлеу үшін пайдаланылды, атап айтқанда: металл/көміртек оксидтері, өткізгіш полимер/металл оксиді және өткізгіш полимер/көміртек [29-30]. MnO_2/белсендірілген көмір негізіндегі электродтар Гонг және басқа зерттеушілер жасаған алғашқы асимметриялық гибридті суперконденсатор болды. [40]. Электродтардың екі түрлі материалдарының комбинациясы барынша жоғары меншікті сыйымдылықты қамтамасыз етеді және заряд-разряд процесіне қатысатын электролиттердің кернеу диапазонын одан әрі кеңейтеді. Бұл симметриялы гибридті суперконденсаторлармен салыстырғанда, кернеу диапазонының кеңдігіне байланысты, қуат тығыздығы мен энергия тығыздығының жоғарылауына әкеледі [31].

Кесте 1.1 – Суперконденсатор типтерінің негізгі қасиеттері мен артықшылықтары [32].

Суперконденсатор типі	EDLC	Псевдоконденсаторлар	Гибридті суперконденсаторлар	
			Симметриялы	Асимметриялы
Электрод материалы	Көміртек	Өтпелі металл оксиді/ өткізгіш полимер	Тотығу-тотықсыздану реакциясы жүретін металл оксиді/көміртек немесе тотығу-тотықсыздану реакциясы жүретін полимер/көміртек	Анод: псевдосыйымдылыққа ие материалдар, катод: көміртек
Зарядты жинақтау механизмі	Электрохимиялық қос қабатты, Фарадейлік емес процесс	Тотығу-тотықсыздану реакциясы, Фарадей процесі	Тотығу-тотықсыздану реакциясы және EDL	Анод: тотығу-тотықсыздану реакциясы, Катод: EDL
Артықшылығы / кемшілігі	Цикл кезінде жақсы тұрақтылығы жоғары, жоғары жылдамдық/ меншікті сыйымдылығы төмен, энергия	Жоғары меншікті сыйымдылық, салыстырмалы түрде жоғары энергия тығыздығы, салыстырмалы түрде жоғары қуат тығыздығы/салыстырмалы түрде өткізу	Жоғары энергия тығыздығы, Бағасы қолжетімді және тұрақтылығы қалыпты	Энергия тығыздығы жоғары, бағасы қолжетімді және қалыпты тұрақтылығы Жоғары энергия тығыздығы, жоғары меншікті

	тығыздығы төмен	қабілеті төмен		қуат және жақсы циклдануы

1.2 Электрохимиялық конденсаторларға арналған электродты материалдар

Электродтар ЭК-дың (электрохимиялық конденсаторлар) негізгі құрамдас бөліктері болып табылады, сондықтан электродтарды дайындау кезінде пайдаланылатын электроактивті материалдардың әртүрлі қасиеттері энергияның/қуаттың тығыздығына және соңғы құрылғының сыйымдылық сипаттамасына әсер ете отырып, елеулі рөл атқарады. Электр химиялық батареялармен салыстырғанда ЭК-дың меншікті энергиясының анағұрлым төмен болуына байланысты, меншікті сыйымдылық пен заряд/разряд жылдамдығының арасындағы оптималды балансты табу үшін, жоғарыдағы бөлімдерде атап өтілгендей, ғалымдар өте көп зерттеулер жүргізген.

Электрохимиялық конденсаторларға арналған электродтарды дайындау кезінде пайдаланылатын электроактивті материалдарды негізінен екі топқа бөлуге болады. Біріншісі көміртек негізіндегі белсенді материалдар, олар көбінесе қос электр қабаты бар конденсаторларда қолданылады. Екіншісі псевдосыйымдылыққа ие белсенді материалдар, мысалы ауыспалы металл оксидтері және өткізгіш полимерлер. Олар көбінесе тотығу-тотықсыздану конденсаторларында, псевдоконденсаторларда қолданылады.

Сондай-ақ осы екі түрдің комбинациясынан шығатын үшінші типті материалдар бар. Ол көміртек құрылымына гетероатомдарды/металл оксидтерін енгізу арқылы жасалады. Осы типтегі электр белсенді материалдарды пайдаланатын электр химиялық қонденсаторлардың меншікті сыйымдылығы алдыңғы екеуімен салыстырғанда жоғары болады, себебі негізі көміртек болғандықтан, қос электрлік қабат сыйымдылығына псевдосыйымдылық мәні қосылады.

а) Өтпелі металл оксидтері негізіндегі электродты материалдар. Ерекше жоғары меншікті сыйымдылыққа және энергия тығыздығына өтпелі метал оксидтерінің псевдосыйымдылық үлесі есебінен қол жеткізуге болады. Осы мақсатта суперконденсатор ұяшықтарында электр белсенді материал ретінде рутений оксиді (RuO_2) [33], марганец оксиді (MnO_2) [34] және никель оксиді/гидроксиді ($NiO/Ni(OH)_2$) [35] өтпелі метал оксидтерін қолдануға болады. Электрон тасымалдануы жүрмейтін қос электрлік қабат сыйымдылығымен салыстырғанда, псевдосыйымдылық зарядтың жылдам және толық қайтымды фарадейлік тасымалдануынан туындайды.

Псевдосыйымдылық қасиетіне байланысты жоғары меншікті ауданы және өте жоғары меншікті сыйымдылығы бар никель оксиді суперконденсаторларда қолдану үшін қолайлы электродты белсенді материал болып саналады [36]. Никель оксидін/гидроксидін синтездеу үшін әртүрлі әдістер қолданылды, мысалы реактивті тозаңдату, электрохимиялық тұндыру, золь-гель әдісі және химиялық тұндыру [37]. Чжу және басқа авторлар «өзін-өзі жинау процесінің» көмегімен жасалған никель оксидінің гексагоналдық

нанопластиналары 310 Ф/г жеткілікті жоғары меншікті сыйымдылыққа қол жеткізілген, және 1000 циклдан кейін сыйымдылықтың азаюы өте аз көрсеткішке ие болған. Бұл суперконденсаторларда энергия жинақтау үшін электроактивті материал ретінде никель оксидінің тамаша тұрақтылығын дәлелдейді [38]. Никель оксиді сияқты, никель гидроксиді суперконденсаторларда да қолданылуы мүмкін, мұнда никель гидроксидін пайдалана отырып, 2М KOH электролитте 1200 зарядтау/разрядтау циклынан кейін сыйымдылығы 5% -ға ғана жоғалтумен 1993 Ф/г ерекше жоғары меншікті сыйымдылыққа қол жеткізілді. Ол жоғары өнімді суперконденсаторлар үшін тамаша циклдық қабілетін көрсеткен электролит ретінде пайдаланылады [39].

Басқа да зерттелген металл оксидтері, оның ішінде Co_3O_4 [40], SnO_2[41], ZnO [42], TiO_2 [43], V_2O_5 [44], CuO [45], Fe_2O_3[46] және WO_3 [47], суперконденсаторларға арналған электродты материалдар жасауға жарайтын қасиеттерге ие.

ә) Электродтарға арналған электронды өткізгіш полимерлік материалдар. Өткізгіш полимерлер, соның ішінде полипиррол, полианилин және политиофен суперконденсаторларда қолдану үшін ең қолайлы псевдосыйымдылыққа ие электродты материалдар болып саналады [48]. Өткізгіш полимерлерді пайдаланудың бірнеше кемшіліктері бар, атап айтқанда эквивалентті тізбекті кедергісі жоғары (ЭТК), зарядтау және разрядтау процестері кезінде ісіну және сығылуы мүмкін. Бұл шектеулерді еңсеру үшін электрондық өткізгіш полимерлер (ЭӨП)/көміртектер материалдарынан гибридті электродтар әзірленеді. ЭӨП және көміртегі негізіндегі композиттерді (көміртекті аэрогельдер [49], нанотүтікшелер [50], графен [51] және белсендірілген көмір [52]) суперконденсаторлар үшін электр белсенді материал ретінде қолдану меншікті беткі ауданының өсуіне, химиялық тұрақтылығына алып келді.

1.3 Көміртегі негізіндегі электродты материалдар

Жоғары өткізгіштік, коррозияға төзімділік, жоғары температураға тұрақтылық, бағасының төмен болуы (металл оксидтерімен салыстырғанда) және өте жақсы химиялық инерттілік секілді өзінің бірегей химиялық және физикалық қасиеттерінің арқасында, сондай-ақ оның қолжетімділігі және үлкен көлемде оны өндіру мүмкіндігінің арқасында, көміртегі ең көп таралған электродты материал болып табылады [53]. Оның өлшемі 0-ден 3D-ге дейінгі фуллерен, графит және алмас сияқты бірнеше аллотроптық күйлерде болуы [54], сондай-ақ пайдаланылатын прекурсордың түріне байланысты оны әртүрлі дәрежедегі қаттылықпен және кеуекті құрылыммен өндіру мүмкіндігі көміртекті негізгі талаптарды қанағаттандыратын ең қолайлы электродты материалға айналдырды. Электр конденсаторларына қойылатын негізгі талаптарға сәйкес, көміртек мына қасиеттерге ие: электр кедергісі төмен, беткі ауданы үлкен, кеуекті құрылымы мен кеуек мөлшерін қажетінше реттеуге болады. Осы материалдың кеуектері өлшемі бойынша микрокеуек (өлшемі 2 нм-ден жоғары), мезокеуек (2-50нм) және макрокеуек (50 нм-ден жоғары) деп үш топқа бөлінеді [55].

Бұл бөлімде көміртекті материалдардың ең көп таралған түрлеріне егжей-тегжейлі ақпарат берілген. Сондай-ақ кеуектілік параметрлері, беттің меншікті ауданы, олардың химиялық құрамы және олардың сыйымдылық мәндері мен қасиеттері арасындағы байланыс сияқты ЭК электродтарына арналған материалдардың қасиеттері туралы қысқаша мәліметтер берілген.

а) Белсендірілген көмір (AC). Белсендірілген көмір микрокеуектері бар көмірдің бір формасы болып табылады. Соңғы өнім оның беткі ауданын, кеуектердің мөлшерін және көміртектің мөлшері бойынша кеуектердің таралуын бақылай отырып, активтеу процесі арқылы бастапқы көмір материалдарынан алынады. Қажетті шарттарды қанағаттандыратын белсендірілген көмірді алу үшін активтеу кезіндегі температура, күйдіру уақыты және қолданылатын белсендіруші агенттерді таңдау секілді активтеу процесінің параметрлеріне көңіл бөлу керек. Бұған жоғары температурада физикалық немесе химиялық белсендіру жолымен көміртегіні термиялық өңдеу арқылы қол жеткізуге болады, нәтижесінде өлшемі кішкентай кеуектерге толы, микрокеуек деңгейі жоғары, беттік ауданы 1000 $м^2$/г-нан жоғары болатын материал алуға болады. Физикалық белсендіру кезінде (термиялық белсендіру деп те аталады) көмір тұрақты CO_2 ағынында 400-1200 °C температурада белсендіріледі, ал химиялық белсендіру кезінде H_2SO_4, ZnCl немесе KOH сияқты сусыздандырушы агенттердің қатысуымен көмір 400-700 °C диапазонында жүреді.

Белсендірілген көмір бастапқы материал мен өндіріс әдістеріне байланысты әртүрлі болады. Бастапқы шикізат және белсендіру процесінің алдындағы өңдеу кезеңдері соңғы өнімнің физикалық сипаттамаларына әсер етуі мүмкін. Реагенттің түрі, жану дәрежесі және белсендіру температурасы секілді белсендіру кезеңдерінің түрлі параметрлеріне байланысты көмірдің беттік ауданы ұлғаюы мүмкін. Белсендіру процесі беттік ауданы өте үлкен дайын кеуекті өнімді алуға мүмкіндік береді.

ә) Полимер негізіндегі белсендірілген көмір (AC). Полимер негіздегі көмір полимерлік гельдерді карбонизациялау жолымен алынатын синтетикалық көміртекті материалдардың түрі болып табылады, оны аргон немесе азот сияқты инертті ортада 800 ℃ дейін жоғары температурада термоөңдеу жолымен алады. Бұл көміртекті материалдар резорцин/формальдегид аэрогельдері [56], кремний диоксиді аэрогельдері [57], фенол/формальдегид аэрогельдері және полиэтилен аэрогельдері [58] сияқты әртүрлі полимерлік карбонизациялау жолымен өндіріледі. Осы материалдарды алу үшін пайдаланылатын әртүрлі прекурсорлардың арасында алғаш рет Пекала [59] әзірлеген резорцин/формальдегидтің полимерлік гельдері, оларды синтездеу кезінде наномасштабта кеуектілігін бақылаудың жеңілдігіне байланысты, ең жақсы полимерлік прекурсорлар болып саналады [60]. Холл және басқа авторлар [54] әртүрлі салада қолдануға арналған кеуекті құрылымын басқаруға болатын бірқатар көмір өндірген. Олар резорцин мен формальдегидтің поликонденсациясын, кейіннен гельдерді карбонизациялауды және алынған көміртекті аэрогелдерді активтеу арқылы оларды электродты материал ретінде,

оның ішінде электрохимиялық батареялар мен суперконденсаторлар үшін электродтар ретінде қабылдады [61-63]. Осы полимер көмірдің негізгі артықшылықтарының бірі карбонизация процесінің алдында полимер гельдердің прекурсорларын синтездеу кезінде олардың кеуектілік құрылымын басқару дәлдігі жоғары болып табылады. Түзілетін гелдің құрылымына байланысты көміртегінің бұл түрі өте жоғары өткізгіштік пен үш өлшемді құрылымға ие, бұл электрохимиялық конденсаторлар сияқты кез келген электр құрылғыларында пайдаланылатын көміртегі электродтары үшін өте маңызды. Бұл көмірдің кеуектілігін одан әрі карбонизация және белсендіру процестері арқылы басқаруға болады. Құрылымының оңай бақыланатындығы, өңдеудің қарапайымдылығы және экономикалық тиімділігі полимер негіздегі белсендірілген көмірлерді әртүрлі техникалық құрылғылар үшін пайдаланылатын неғұрлым жақсы зерттелген және бағасы қол жетімді материалдарға айналдырады.

б) Табиғи белсендірілген көмір. Мақта [64], күріш қабығы [65], бамбук [66], сүрек [67] және жержаңғақ қабығы [68] сияқты табиғи материалдарынан жасалған белсенді көмір де ЭК-ға арналған электродтарды дайындауда белсенді материалдар ретінде пайдаланылады. Бұл көмірлер электродты материалдар ретінде пайдалану кезінде жоғары меншікті сыйымдылық көрсетеді және беттің меншікті ауданы өте жоғары. Ян және басқа авторлар [66] бамбуктан беттік меншікті ауданы 3000 $м^2$/г болатын белсендірілген көмірді синтездеді. Аталған табиғи материалдардан жасалған белсендірілген көмірді әртүрлі электролиттерде өлшеу барысында 120 Ф/г, 200 Ф/г және 210 Ф/г меншікті сыйымдылыққа қол жеткізілді [69]. Алонсо және басқа авторлар [70] да бетінің меншікті ауданы 3204 $м^2$/г болатын белсендірілген көмірді электрод ретінде 2М күкірт қышқылы электролитінде өлшеп, меншікті сыйымдылығын 400 Ф/г-ға дейін жеткен. Бұл көмірлердің негізгі кемшіліктері – кеуектілікті бақылау қиын.

в) Белсендірілген көміртекті талшықтар. Белсендірілген көміртекті талшықтар негізінен шайыр сияқты табиғи материалдарды электрлендіру жолымен немесе полимерлік ерітінділерді пайдалана отырып алынатын белсендірілген көмірлердің бір түрі болып табылады. ЭК-да электроактивті материал ретінде пайдаланылған алғашқы белсендірілген көміртегі талшығы 1988 жылы Нишино және т.б. патенттелген [71, 72]. Су және басқа авторлар [73] Нишино әдісін пайдалана отырып, бетінің меншікті ауданы 2332 $м^2$/г, 1 М H_2SO_4 электролитте меншікті сыйымдылығы 430 Ф/г болатын және сыйымдылығын 60% сақтайтын белсендірілген көміртегі талшықтарын жасап шығарған. Аз шығынмен белсендірілген көміртекті талшықтарын өндіруде энергияны да, уақытты да үнемдеу үшін карбонизация сатысын жасамай, тікелей активация жасап, 1 М H_2SO_4 электролитте 100 Ф/г меншікті сыйымдылыққа қол жеткізген [74]. Джин және басқалары [75] белсендірілген көміртек талшықтар үшін 1 М H_2SO_4 электролитте меншікті беті 3223 $м^2$/г және меншікті сыйымдылығы 280 Ф/г жақсы нәтижеге жеткен. Бұл материалдар электродты материалдар ретінде электрохимиялық конденсаторларда

пайдалану кезінде жоғары сыйымдылыққа ие болғанымен, оларды өндіру бағасы және күрделілігі осы уақытқа дейін оларды ЭК-де электродты материалдар ретінде кеңінен пайдалануға кедергі келтірді.

г) Композитті көміртектер. Белсендірілген көмір, көміртекті нанотүтікшелер және графен электрохимиялық конденсаторларда электродты материалдар ретінде композитті құрылымдарды дайындау үшін негізгі элемент ретінде кеңінен пайдаланылады [76]. Бұл көміртекті материалдарды MnO_2, RuO_2 және V_2O_5 сияқты әртүрлі өтпелі металдардың оксидтерімен және Fe, Ag, Cu және Zn сияқты басқа металдардың оксидтерімен әртүрлі тотығу дәрежелерінде легирлеу жолымен алынған композитті көмірлер кеңінен зерттелді [77]. Псевдосыйымдылық қасиеттері бар кейбір өтпелі металл оксидтері жоғары энергия тығыздығы, ұзақ қызмет ету мерзімі, ЭК-да электр энергиясын сақтау үшін пайдалану кезінде жоғары тиімділік және жоғары меншікті қуат сияқты маңызды сипаттамаларға ие [78]. Бұл материалдарды жоғары кеуекті көміртекті құрылымдарға қосу қосарланған электр қабаттың үлесі және псевдосыйымды зарядтың жинақталу процестеріне байланысты композитті электродтардың сыйымдылығы мен меншікті қуатын едәуір арттыратынын көптеген зерттеулерден көруге болады. Лю және басқалары [79] RuO_2 және полиэтилендиокситиофен негізіндегі көміртекті нанотүтіктер композитін электрохимиялық ұяшықта энергия сақтау үшін электроактивті материал ретінде пайдаланды. Осындай композитті материалды пайдалану кезінде 1217 Ф/г меншікті сыйымдылықта 20 кВт/кг меншікті қуат пен 28 Вт сағ/кг меншікті энергия тығыздығын көрсетті. Бұл сыйымдылық көміртегі негізіндегі электрод үшін 150 Ф/г сыйымдылығынан [79] және көміртекті нанотүтіктерге енгізілген RuO_2 үшін 644 Ф/г сыйымдылығынан айтарлықтай жоғары. Сондай-ақ рутений оксидіне (RuO_2) бекітілген графен және көміртекті нанотүтікшелерден жасалған гибридті пенопласт композиттері үшін 39,28 Вт/кг энергия тығыздығы мен 128,01 кВт/кг қуат тығыздығы тіркелген [80-83].

д) Графен – алтыбұрыш түрінде орналасқан көміртегі атомдарының моноқабаттарынан тұратын екі өлшемді (2D) көміртекті құрылым. Өзінің бірегей құрылымының арқасында ол көптеген зерттелмеген қасиеттерге ие. Ол графен, белсендірілген графен, легирленген графен, графен-металл оксидінің композиттері және фуллерен, нанотүтіктер және графит сияқты әртүрлі күйде ЭК-да электродты материал ретінде пайдаланылды [84]. 2004 жылы Гейм және оның қызметкерлері [85] графенді ашқаннан кейіноны алудың әртүрлі әдістер пайда болды, атап айтқанда көлемді графиттің механикалық қабатталуы [86], кремний карбидінің пластиналарынан кремнийдің сублимациясы (SiC) [87], көп қабатты графиттің доғалық синтезі, қабатты графен алу [88] және көмірсутектердің металл төсемдеріне бу фазасынан химиялық шөгу әдісімен эпитаксиалдық өсу (CVD) [89]. Графиттің графит оксидіне дейін қышқылдануы, графит оксидінің графен оксидінің қабаттарына (ГО) дейін термиялық немесе механикалық химиялық қабатталуы, ГО қабаттарының графенге дейін тотықсыздануы неғұрлым кең таралған әдістер болып табылады, бұл әдіс неғұрлым жоғары шығыспен графен өндіруге мүмкіндік береді [90].

Үш өлшемді (3D) мезокеуекті графен суперконденсаторда электродты материал ретінде пайдаланылды. Ол сілтілі электролитте меншікті сыйымдылығы 341 Ф/г, энергияның тығыздығы 16,2 Вт сағ/кг нәтиже көрсетті, ал электролитте 166 Ф/г сыйымдылыққа және 52,5 Вт сағ/кг энергия тығыздығына ие болды. Сыйымдылығы 1000 циклдан соң сілтілі және органикалық электролиттерде сәйкесінше 96% және 86% [91, 92] болды. Оның беткі меншікті ауданының кеңдігі, жақсы электр өткізгіштігі секілді қасиеттеріне қарамастан, графенді ЭК-да электродты материал ретінде пайдалану қазіргі уақытта тек зерттеу жұмыстарымен шектеледі, ал сапалы графен негізінде экономикалық тиімді тәсілмен коммерциялық материал алу әлі де күрделі іс болып қалуда.

1.4 Көміртекті өндіру әдістері

Карбонизация процесі органикалық заттың термиялық ыдырауын қамтиды, ол инертті ортада пиролиз жолымен көміртекке/құрамында көміртегі бар қалдыққа айналады. Карбонизация аралық газдардың, әдетте аргонның немесе азоттың тұрақты ағыны кезінде, 1000 ºС төмен температурада жүреді. Пиролиздің соңғы температурасы, карбонизация уақыты, прекурсордың түрі түпкілікті көміртегі өнімінің сапасы мен шығысына елеулі әсер етуі мүмкін ең маңызды факторлар болып табылады. Пиролиз температурасына байланысты көміртектерді екі топқа бөлуге болады: графит және графит емес [93-95] материалдар. Холл және Мирзоян [60] карбонизация температурасының жоғарылауы полимерлік көміртектегінің кеуектердің өлшемін және кеуектілік деңгейін арттыратынын көрсетті, алайда карбонизация температурасының 800 ^{o}С-ден жоғары көтерілуі көміртектің кеуекті құрылымының бұзылуына және кеуектіліктің азаюына әкеледі.

Карбонизация процесінде алынған көміртек әртүрлі кеуекті құрылымнан тұрады. Жабық кеуектер толық оқшауланған және көлемдік тығыздық, механикалық беріктік және жылу өткізгіштік сияқты физикалық қасиеттерге ғана әсер ете отырып, сыртқы флюидтер үшін қол жетімсіз болып қалады. Ашық кеуектер - сыртқы сұйықтықтар үшін қол жетімді тесіктер екенін назарға ала отырып және олардың пішіні мен өлшемдеріне байланысты бірнеше топтарға бөлуге болады. Белсендіру процесінің көмегімен карбонизация нәтижесінде алынған көмірдің кеуектілігін арттыруға болады, ол үшін жабық кеуектерді ашу, ашық кеуектерді кеңейту және белсендіруші агентті пайдалана отырып, жұмсақ тотығу жолымен көміртегі құрылымында жаңа кеуектерді жасауға болады. Құрамындағы химиялық процестерге, температура диапазонына және пайдаланылатын белсендіруші агенттерге байланысты белсендіру процесі физикалық белсендіру және химиялық белсендіру болып екіге бөлінеді.

Физикалық белсендіру әдетте екі кезеңнен тұрады. Бірінші кезең жоғары температурада термиялық карбонизациялаумен жүреді, ары қарай белсендіруші агент ретінде пайдаланылатын көміртегі диоксиді, бу, ауа немесе осы газдардың қоспалары сияқты тиісті тотықтырғыш газдардың қатысуында

көміртегін газдандыру процесі жүреді. Физикалық белсенділік әдетте 700-1100 °С жоғары температурада жүргізіледі [96].

Белсендіру процесінде белсенді оттегі көміртегінің CO және CO_2 түріндегі неғұрлым реактивті бөлігін жояды, бұл карбонизация нәтижесінде пайда болған кеуектердің кеңеюіне және жаңа кеуектердің пайда болуына әкеледі. Кеуектілік деңгейі, кеуектілік құрылымы (кеуектердің мөлшері, меншікті беті және кеуектердің көлемі) және алынған белсендірілген көмірдің жану дәрежесі белсендіру барысындағы қыздыру жылдамдығына, температураға және белсендіру уақытына байланысты болады. Көмірдің жануы ашық беттің әртүрлі бөлігінде әртүрлі жылдамдықпен жүреді [97].

Белсендіруші агенттер ретінде көміртегі диоксидін немесе буды пайдалана отырып, көміртегіні белсендіру реакциялары 1.10 және 1.11 теңдеулермен берілген.

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2\,CO \qquad (1.10)$$

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \qquad (1.11)$$

Белсендіруші агент ретінде CO_2 газын пайдалану белсендіру процесін жақсы бақылауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар CO_2-мен белсендірудің бірқатар артықшылықтары бар, ол кеуектердің өлшем бойынша таралу диапазонының аз болуын қамтамасыз етеді, егер қыздыру және салқындату сатысы инертті жағдайларда орындалса, CO_2 беткі функционалдық топтардың өте аз мөлшерде енуіне ықпал етеді.

Химиялық белсендіруді әдетте карбонизациялаумен қатар жүргізеді. Прекурсор алдымен мырыш хлориді, фосфор қышқылы немесе калий гидроксиді сияқты химиялық белсендіруші агентпен қанықтырылады, кейіннен инертті жағдайда 400-600 °С төмен температурада пиролизделеді. Пиролиз кезінде пайдаланылатын химиялық реагенттің артық мөлшерін жою үшін химиялық белсендіру кезінде белсендірілген көмір соңынан жуылады [98].

Өзінің бірқатар қасиеттерінің арқасында, атап айтқанда, жоғары меншікті беттік ауданы, химиялық инерттілік, синтездеу, карбонизациялау және белсендіру процестері кезінде олардың кеуекті құрылымын басқарудың қарапайымдылығы, жоғары өткізгіш көмір алуға мүмкіндік беретін құрылымы, төмен құны және көп көлемде өндіруге мүмкіндік беруі полимерлер негізіндегі көмірді электрохимиялық конденсаторларға арналған электрод жасауда таптырмас материал етеді.

1.5 Электролиттер

Электролит электрохимиялық конденсатордағы заряд/разряд процесінде катодты және анодты электродтар арасындағы иондардың қозғалысына ықпал ететін жалғыз орта болып табылады. Электродтың кеуекті құрылымына электролиттің енуі жұмыс сипаттамаларына, атап айтқанда, элементтің меншікті қуатына әсер ететін маңызды фактор болып табылады. Кеуекті электродтың электролитпен суланууы сондай-ақ сыйымдылыққа және элементті

зарядтау жылдамдығының жоғары болуына әсер етеді, өйткені толық емес сулану үлкен токта зарядтауға және разрядтауға кедергі келтіретін электрод-электролиттің контактілік кедергісінің артуына әкеледі [99]. ЭК энергиясының тығыздығына электролиттің табиғаты да әсер етуі мүмкін, өйткені ұяшықтың жұмыс кернеуі осы электролиттің тесілу потенциалымен анықталады [100]. Осылайша, электродтың беткі сипаттамаларына сәйкес таңдалған электролит түрі конденстаордың жалпы өнімділігіне әсер ететін негізгі фактор болып табылады, сондықтан осы параметрлердің әсерін жақсы түсіну ЭК үшін материалдарды әзірлеу кезінде шешуші мәнге ие.

Мінсіз электролиттің потенциалды терезесі кең, меншікті кедергісі төмен, тұтқырлығы аз, электрохимиялық тұрақтылығы жоғары және экологияға зияны төмен әрі жанбайтын болуы тиіс. Электродты материалдарды синтездеу және ЭК-де электр энергиясын сақтау үшін олардың функционалдық мүмкіндіктерін жетілдіру бойынша жүргізілген орасан зор зерттеулерге қарамастан, электролиттер және олардың электр химиялық конденсаторлардың үлестік энергиясы мен қуатына әсері толық зерттелмеген. Бұл бөлімде су, органикалық және иондық сұйықтықтар негізіндегі электролиттерді қоса алғанда, электролиттердің әртүрлі түрлері, сондай-ақ электр-химиялық конденсаторларда пайдаланылатын кейбір таяуда әзірленген қазіргі заманғы электролиттер қаралады және олардың энергия тығыздығы мен қуатына және құрылғының сыйымдылығына әсері салыстырылады.

Сулы электролиттер негізінен қышқыл (H_2SO_4), сілті (KOH) және бейтарап (Na_2SO_4) ерітінділерге топтастырылған. Олардың жұмыс кернеуі органикалық немесе иондық сұйықтықтар негізіндегі электролиттерден шамамен 1,23 В төмен [101]. Өзінің жоғары өткізгіштігі, төмен тұтқырлығы (органикалық электролиттердің тұтқырлығынан біршама төмен), жақсы үйлесімділігі, қауіпсіздігі, қолжетімділігі және төмен құны сияқты қажетті қасиеттерінің арқасында олар неғұрлым жоғары қуатты талап ететін қосымшалар үшін ЭК-де электролит ретінде пайдаланылады. ЭК-да су негізіндегі электролиттерді пайдалануға байланысты қосымша артықшылық оларды қолданудың қарапайымдылығы болып табылады, өйткені олар органикалық немесе иондық сұйық электролиттерді пайдалану кезінде қажетті арнайы ортаны талап етпейді. Су негізіндегі ең жиі қолданылатын электролиттер 1 М H_2SO_4, 6 М KOH және 1 М Na_2SO_4 болғанымен, Li_2SO_4, NaCl және KCl сияқты басқа электролиттер де кеңінен қолданылады [102] және олардың жұмыс кернеуін 2В дейін арттыру үшін әртүрлі зерттеулер жүргізілді [103].

Органикалық электролиттер таза түрдегі немесе қоспадағы апротонды органикалық еріткіштерден тұрады. Олардың потенциалды терезесі 2,5 В-тан асып түседі, бұл су электролиттерінің потенциалды терезесінен әлдеқайда жоғары [104]. Ацетонитрил (AN) [105] және карбонаттар, оның ішінде этиленкарбонат (ЭК), пропиленкарбонат (ПК), диметилкарбонат (ДМК), диэтилкарбонат (ДЭК), этилметилкарбонат (ЭМК), метилбутират (МБ) және этилбутират (ЭБ) [106] электрохимиялық конденсаторлар үшін электролит

ретінде неғұрлым жиі пайдаланылатын органикалық еріткіштер болып табылады. Органикалық электролиттердің балқу температурасы сулы электролиттерінің балқу температурасынан әлдеқайда төмен болғандықтан, оларды құрылғыда пайдалану судың қату нүктесінен төмен төмен температурада жұмыс істеуге мүмкіндік береді. Балқу температурасы қоршаған орта температурасынан шамалы асатын (35 және 38 °C) этиленкарбонат (ЭК) сияқты кейбір электролиттер үшін тұтқырлығы мен балқу температурасын төмендету және электролиттің температуралық тұрақтылығын жақсарту үшін ДМК, ДЭК, ЭМК, МБ немесе ЭБ қосады. Органикалық электролиттердің негізгі кемшіліктері олардың ұшқыштығы мен тұтанғыштығы болып табылады, өйткені қазіргі уақытта қауіпсіздік өнімділікке қарағанда анағұрлым маңызды мәселе болып табылады. Бұл электролиттердің тұтқырлығы әдетте су электролиттерінің тұтқырлығына қарағанда жоғары, ал олардың иондық өткізгіштігі су негізіндегі және иондық сұйықтықтар негізіндегі электролиттерге қарағанда әлдеқайда төмен. Алайда, улы еместігі, жоғары тұтану температурасы (132 °C) және сұйық күйдегі температуралардың кең ауқымы (-48,8-ден 242 °C-қа дейін) пропиленкарбонат негізіндегі электролиттерді энергияны сақтаудың бірқатар технологиялары үшін, әсіресе электрохимиялық конденсаторларда неғұрлым қолайлы электролиттердің біріне айналдырды. Аралас органикалық электролиттердің жұмыс кернеуі қоспадағы әрбір жеке электролиттің тесілу потенциалына қарағанда едәуір жоғары.

2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

Бұл тарауда суперконденсаторға арналған электрод материалдарының физика-химиялық (газ абсорбциясы/десорбциясы, беттің ауданы мен кеуектілігін өлшеу) және электрохимиялық (циклдық вольтамперометрия, гальваностатикалық заряд/разряд және электрохимиялық импеданс спектроскопиясы) зерттеу әдістеріне қысқаша теориялық түсіндірме беріледі және жұмыста қолданылған өзге де аналитикалық зерттеу әдістерінің сипаттамасы көрсетіледі.

2.1 Газдың адсорбция/десорбция әдісімен бетінің ауданы мен кеуектілігін өлшеу

Газдың адсорбциясы кеуекті құрылымды зерттеу және материалдардың беткі ауданы мен кеуектілігін өлшеу үшін пайдаланылатын кең таралған әдіс болып табылады. Кеуектілік Газ адсорбциясын екі санатқа бөлуге болады: 1) физикалық адсорбция кезінде газ молекулалары бу қысымынан аз қысым жағдайында беттің қатты бөлігіне бекітіледі және 2) химиялық адсорбция (немесе қайтарымсыз адсорбция ретінде белгілі) қатты бет пен адсорбат арасындағы электрондарды бірлесіп пайдалануды қамтиды, бұл адсорбат (газ немесе бу) пен адсорбат беті арасындағы химиялық байланысқа әкеледі [107].

Физикалық адсорбция толық қайтымды процесс болып табылады және тұрақты температура кезінде адсорбция қысымына байланысты адсорбцияланған газдың мөлшерін өлшеу жолымен кеуекті материалдар бетінің әртүрлі сипаттамаларын (олардың кеуектерінің мөлшері, кеуектерінің көлемі, кеуектердің өлшемдері бойынша таралуы және беттің меншікті ауданы) талдау үшін адсорбция/десорбция изотермаларын зерттеуге мүмкіндік береді. Газды адсорбциялау кезінде температура үштік нүктеден төмен және адсорбцияланатын газдың (яғни N_2) қату нүктесінен жоғары болуы керек. Адсорбциялау процесінде адсорбцияланатын газ сұйық күйде болады деп болжанады, бұл кеуектерді газ/қатты дененің өзара әрекеттесуінің есебінен емес, капиллярлық конденсация есебінен толтыруға мүмкіндік береді [108].

Адсорбция уақыты қатты бетте газ адсорбциясының пайда болуы үшін негізгі фактор болып табылады. α аккомодация коэффициенті деп аталады және төмендегі жолмен анықталады:

$$\alpha = \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1} \tag{2.1}$$

мұндағы T_1 – адсорбент молекуласының температурасы, T_2 – қатты дене бетінің температурасы және T_3 –бетті тастап шығатын молекулалар температурасы.

Молекуланың адсорбциясы мен қатты дене бетіне орналасу уақыты болмаған жағдайда, τ_0 молекулалық тербеліс аралығында (10^{-13} с-тан 10^{-12} с-қа дейінгі диапазонда), ал α нөлге тең болады. Егер молекуланың қатты дене

бетіне орналасу уақыты молекула тербелісінің бірнеше периодына тең болса, адсорбция және аккомодация константалары α ≅ 1 мәнге ие болады [109]. Бұл жағдайда шығатын газдың температурасы, 2.2 теңдеу бойынша, беткі қабаттың температурасына және беткі қабаттағы капиллярлық конденсация температурасына тең болады.

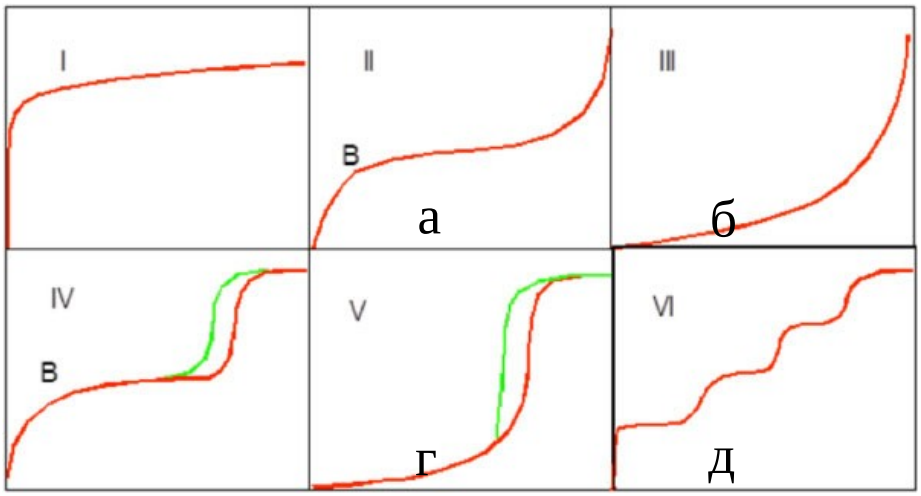
Молекуланың қатты дене бетіне орналасу уақыты төмендегідей анықталады:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}} \qquad (2.2)$$

мұндағы τ_0 10^{-12} с-тан 10^{-13} с-қа дейінгі аралықта жатады, Q – адсорбция энергиясы (ккал/моль) және Т – температура (К) [107, 108].

Адсорбция изотермалары. Қатты таза бетте адсорбция әрқашан қатты зат будың әсеріне ұшырағанда орын алады. Қатты бетте Х адсорбцияланған газдың мөлшері абсолюттік температура Т, қысым Р және бу (адсорбат) мен бет (адсорбент) арасындағы өзара әрекеттесу потенциалына байланысты. Демек, кейбір тепе-теңдік температура мен қысым кезінде адсорбент салмағының бірлігіне адсорбцияланған V газ көлемі мынадай өрнекпен анықталады:

$$X = f(P,T,E) \qquad (2.3)$$



Сурет 2.1 – Әртүрлі қатты материалдардың адсорбциялық изотермалары [111]

Өлшеу кезінде температура тұрақты болғандықтан 2.3 теңдеуін төмендегідей түрлендіруге болады:

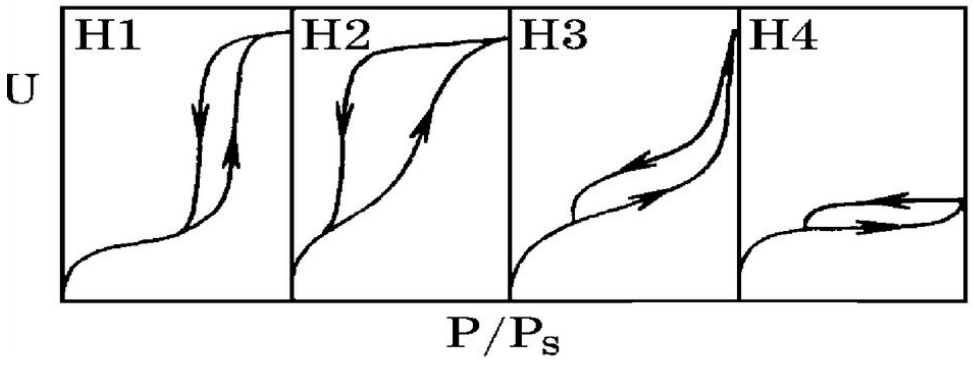
$$X = f(P,E) \qquad (2.4)$$

2.4 теңдеуі газ-қатты дене шекарасындағы тұрақты температурада сорбция изотермасын білдіреді [110].

Физикалық сорбцияға арналған изотермалар IUPAC (Халықаралық теориялық және қолданбалы химия одағы) анықтаған 2.1-суретте көрсетілген алты типке топтастырылады [111].

2.1 (а) суреттегі I типті изотерма бетінде микрокеуектері (кеуек < 2 нм) бар қатты дененің беткі бөлігіндегі қайтарымды газ адсорбциясын көрсетеді, адсорбент кеуектерінің өлшемі адсорбаттың бірнеше молекуласының өлшемімен шамалас болғандықтан мұнда газ қатты дене бетін жұқа моноқабатпен жабады. Iтиптегі изотермалар адсорбат пен адсорбент арасындағы өзара әрекеттесу өте күшті, бірақ адсорбаттар арасындағы өзара әрекеттесу әлсіз болатын жоғары энергетикалық бет болып табылады [112]. II типтегі изотермалар кеуекті емес немесе макрокеуекті (кеуек > 50 нм) қатты денелерге тән қайтарымды изотерма болып табылады [108]. III типтегі изотерма сирек кездеседі және адсорбат пен адсорбент арасындағы ұқсастық адсорбат молекуласына қарағанда әлсіз болатын жүйелерде тараған, ал газ молекулаларының сіңірілуі фазааралық моноқабат пайда болғаннан кейін ұлғаяды [113]. IV типті изотерма материалдың микрокеуектілігін көрсететін неғұрлым төмен салыстырмалы қысым кезіндегі II типті изотермаға ұқсас. Ал неғұрлым жоғары салыстырмалы қысым кезінде ол гистерезис ілмегімен сипатталады, бұл жерде десорбция қисығы адсорбция қисығынан өзге жолмен жүретіндіктен гистерезис пайда болады. Бірақ төмен салыстырмалы қысым кезінде қисықтар қайта бірігіп, мессокеуектілік сипаттама көрсетеді [114]. V тип адсорбат пен адсорбент молекулалары арасындағы әлсіз өзара әрекеттесу салдарынан III типті изотермаға ұқсас, ал гистерезис ілмектері материалда мезокеуектіліктің (2 нм < кеуек < 50 нм) болуын көрсетеді. VI типті изотерма, сатылы изотерма деп те аталады, салыстырмалы түрде сирек кездеседі және беті біртекті материалдарды сипаттайды, мысалы, графиттелген көміртек, онда әрбір сатының биіктігі бір қабаттың қалыңдығына тең [115].

IV типті және V типті изотермалардағы гистерезистердің ілмектері IUPAC бойынша H1-H4 төрт топқа жіктеледі [116], олар 2.2-суретте көрсетілген.



Сурет 2.2 – Гистерезис ілмектерінің жіктелуі [116]

H1 ілмектері материалда кеуектердің өлшемі бойынша үлестірілу аумақтары өте тар, байланысатын арналары жоқ, ал кеуектер біртекті екенін

көрсетеді, мұнда салыстырмалы қысым диапазоны өте аз. Ал керісінше, H4 ілмекте салыстырмалы қысым неғұрлым кең диапазонда таралады және ол I типті адсорбент/адсорбат жұбы үшін саңылау тәрізді кеуектер болып табылады.

H2 ілмегі бір-бірімен каналдарды жалғау мүмкіндігі бар бөтелке мойнына ұқсас кеуектерді білдіреді. H3 ілмегі H2-ге қарағанда салыстырмалы қысымның неғұрлым кең ауқымын қамтиды, бұл II типті адсорбат/адсорбент жұбы бар саңылау тәрізді кеуектердің болуын білдіреді.

Қатты денелер бетінің меншікті ауданы Лэнгмюр немесе Брунауэр-Эммет-Теллердің адсорбция теориялары (БЭТ) модельдеріне сәйкес адсорбция/десорбция изотермалары бойынша есептелуі мүмкін. Қатты денелер бетінің ауданы моноқабаттағы молекулалардың функциясы және адсорбат молекуласының көлденең қимасының тиімді ауданы болып табылады. Беткі ауданның кинетикалық теориялары қатты денені бір молекулалық қабатпен жабу үшін қажетті адсорбат молекулаларының санын болжай алады. Ленгмюр теориясы мынандай болжамдарға сүйене отырып шығарылған: тепе-теңдік күйде молекулалардың адсорбция және десорбция жылдамдығы тең, адсорбция моноқатпен шектелген, үстіңгі қабаттағы адсорбцияның әрбір орталығы эквивалентті энергияға ие және адсорбцияланған бір молекуланы ғана сыйдыра алады, молекуланың осы қабатта адсорбциялану қабілеті көрші қабаттарға тәуелді емес.

Қатты денелер бетінің меншікті ауданын анықтаудың екі негізгі әдісі бар. Біріншіден, бұл ауданды моноқабаттың сыйымдылығын математикалық есептеу арқылы табуға болады. Екіншіден, беткі аудан газдардың адсорбциясы арқылы анықталады. Адсорбция әдісінде меншікті бет ауданы моноқабаттың сыйымдылығына пропорционал болып табылады және келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$S = N_m A = \frac{V_m NA}{M} \tag{2.5}$$

мұндағы S — қатты дененің меншікті бет ауданы, N —Авогадро саны ($6{,}022 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$), N_m — бір молекулаға сәйкес келетін моноқабаттың адсорбцияланған молекулаларының саны, A — адсорбцияланған бір молекуланың ауданы, M — адсорбцияланған молекуланың молярлық массасы, V_m — моноқабаттың көлемі.

Ленгмюр теңдеуі тепе-теңдік болжамына негізделген, бұл газ молекулаларының адсорбция және десорбция жылдамдықтарының тепе-теңдік жағдайында бірдей екендігін білдіреді. Бұл теңдеу адсорбцияланған молекулалардың беттегі үлесін газ қысымына байланыстыра отырып, адсорбция процесін сипаттайды:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{K V_m} + \frac{P}{V_m} \tag{2.6}$$

мұндағы P – газ қысымы, V – белгілі бір қысымдағы адсорбцияланған газдың көлемі, V_m – моноқабаттың сыйымдылығы, яғни толық моноқабат түзілгенде адсорбцияланған газдың максималды көлемі, K – адсорбция мен десорбция жылдамдықтарының арақатынасына байланысты тепе-теңдік константасы (Харкинс – Юра тұрақтысы) [107, 110]. Бұл теңдеу адсорбцияланған молекулалардың беттегі үлесі мен газ қысымының арасындағы байланысты көрсетіп, тек моноқабаттық адсорбция жағдайында қолданылады, мұнда әрбір адсорбциялық орын тек бір молекуламен толтырылады, әрі молекулалар арасында өзара әрекеттесу жоқ деп қарастырылады.

2.2 Электрохимиялық зерттеу әдістері

2.2.1 Электрохимиялық импеданстық спектроскопия (EIS)

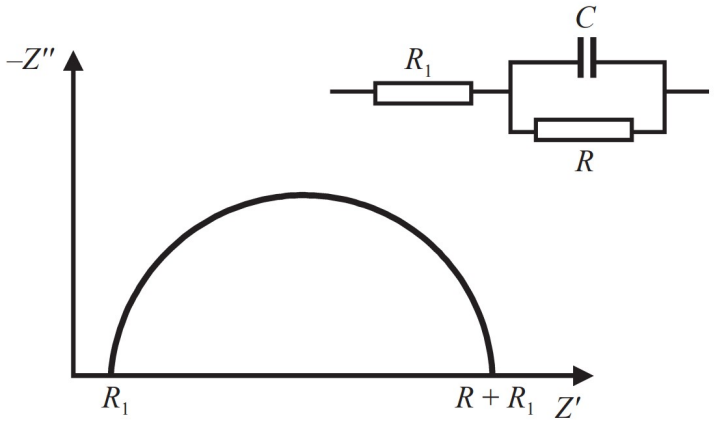
EIS әдісінің мәні зерттелетін жүйеге аз амплитудалы синусоидалы сигнал беріп, соның әсерінен пайда болған жауап сигналды зерттеуге негізделген. Циклдық вольтамперметрия, гальвонастатикалық заряд-разряд әдістерінен айырмашылығы импеданс спектроскопиясы айнымалы ток әдісі болып табылады. Электрохимиялық импеданс спектроскопиясы әртүрлі кедергі элементтеріне (байланыс кедергісі, электр және химиялық процесс кезінде иондар диффузиясының кедергісі, т.б.) әсер етуі мүмкін зарядтың кинетикалық қасиеттері туралы ақпарат береді.



Сурет 2.3 –Найквист координатасындағы импеданс годографы [117]

Найквист координаталары – импеданстың жалған құраушысы (Z’’) у осінде, ал нақты (Z’) құрамдас бөлігі x осінде орналасқан кешенді Омдық жазықтық. Ал Z’’ – Z’ тәуелділігінің Найквист координаталарындағы графикалық көрінісі импеданс годографы деп аталады (2.3-сурет).

2.4-суретте электрохимиялық конденсаторлардың негізгі эквивалентті тізбегі көрсетілген. Ол C қос электрлік қабат сыйымдылығынан, R_I электролит кедергісінен және R иондық кедергіден тұрады. Мұндағы жалған құраушы конденсатордың сыйымдылық қасиеті туралы ақпарат берсе, жартылай шеңбер электролиттік және иондық кедергіні (R_S + R_I) көрсетеді. 2.5-суреттегі тізбек және оның модификациялары электрохимиялық объектілерді модельдеудің негізгі түрлері болып табылады.



Сурет 2.4 – Қарапайым эквивалентті тізбек үшін Найквист графигі [117].

Импедансты 2.7 теңдеумен анықтауға болады.

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{1}{j\omega C} \qquad (2.7)$$

мұндағы Z – тізбектің импедансы, j – жалған бірлік (мәні j=√-1), ω - толқын жиілігі, E – кернеу, ал C – сыйымдылық.

Бұл теңдеу сыйымдылықтың идеалды реактивті компонентін сипаттайды, онда импеданс жиілікке (ω\omegaω) кері пропорционал және жалған бірлік j-мен байланысты. Бұл импеданстың сипаты ток пен кернеу арасындағы фазалық ығысудың -90° болатынын білдіреді, яғни ток кернеуден 90° алда болады. Осылайша, 1/jωC түріндегі импеданс сыйымдылық реакциясын сипаттайды, мұнда жиіліктің артуымен импеданс төмендейді, бұл конденсатордың жоғары жиіліктерде токты көбірек өткізуге қабілеттілігін көрсетеді.

Мінсіз конденсатор үшін жиілік сипаттамасының нақты бөлігі (яғни, нақты импеданс) нөлге тең, ал жиілік артқан сайын импеданс тек жалған сипаттаманы көрсетеді, ол жиілікке кері пропорционал. Бұл мінсіз конденсатордың қасиеттерін сипаттайды, өйткені идеал жағдайда тек сыйымдылық реакциясы бар, ал нақты кедергі жоқ.

Алайда, егер жүйеде электролиттің әсерінен туындайтын тізбекті кедергі (R_I) ескерілсе, жиілік сипаттамасының жалған бөлігі (Z″) нақты ось бойымен (Z′) электролит кедергісінің шамасына тең ығысады. Бұл дегеніміз,

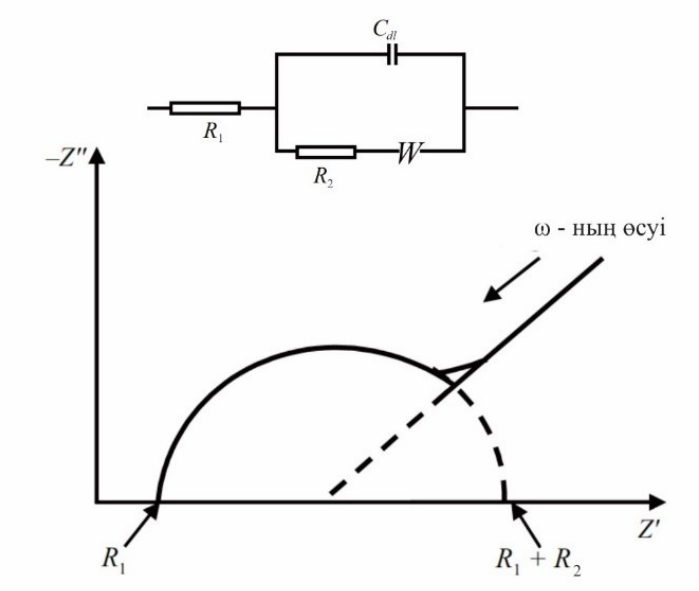
конденсатордың жиілік сипаттамасының Z′ осі бойынша электролиттің ішкі кедергісімен ауытқуы болады, сондықтан жалпы импеданс сипаттамасында нақты кедергі де ескеріледі.

Бұл жағдайда толық импеданс теңдеуі келесідей болады:

$$Z = R_I + \frac{1}{j\omega C} \tag{2.8}$$

Мұндағы R_I — электролиттің ішкі кедергісі, jωC — сыйымдылықтың реактивті компоненті.

Бұл қосымша кедергі электродтар арасындағы ішкі шығындардан және электролит өткізгіштігінің шектеулерінен туындайды, жиіліктің жоғарылауына байланысты минималды әсер етсе де, жалпы импедансқа өз үлесін қосады.



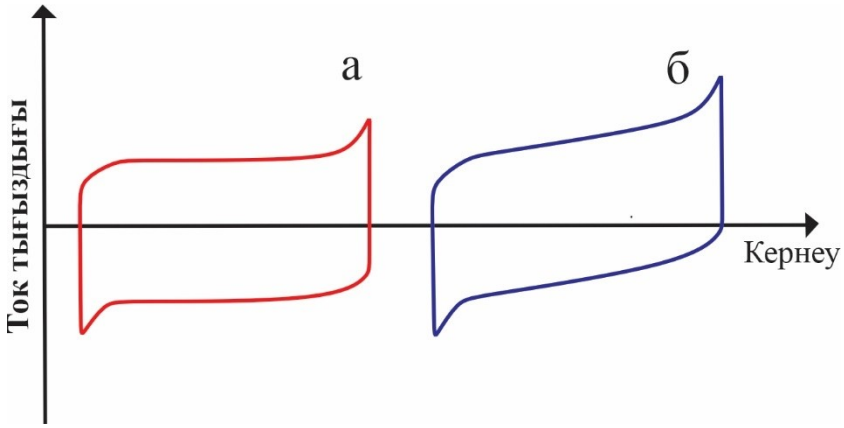
2.5-сурет – Қос қабатты сыйымдылығы C_{dl} және электролит кедергісі R_1 электрод үшін эквивалентті тізбектің импеданс диаграммасы [117].

Кеуектілігі жоғары материалдар үшін 2.5-суретте көрсетілген эквивалентті тізбек толық нәтиже бермейді, себебі беттік ауданы үлкен кеуекті көміртегінің электрохимиялық кедергісін ескермейді. Сондықтан күрделі эквивалентті тізбектер құруда ұяшықтың импеданстық моделін жасау Варбург импедансы (W) диффузиясын модельдейтін элементті енгізуді талап етеді. Қос қабатты сыйымдылығы C_{dl} және электролит кедергісі R_1 электрод үшін эквивалентті тізбек 2.5-суретте көрсетілген. Мұндағы реакция кедергісі зарядты тасымалдау кедергісі R_2 мен Варбург импедансының W қосындысы болып табылады.

2.2.2 Циклды вольтамперометрия (CV)

Циклды вольтамперометрия ЭК-да электрохимиялық талдаудың неғұрлым кең қолданылатын әдісі болып табылады, ол берілген потенциалдың кең ауқымында тотығу-тотықсыздану процесінде жылдам талдау жүргізу үшін қолданылады. Циклды вольтамперометрияның талдауында әдетте потенциал уақытқа байланысты беріледі және токтың өзгеруі потенциалдың шекті нүктелерінің арасында тіркеледі. Шекті потенциалды нүктелер электролиттің электрохимиялық терезесімен анықталады: сулы электролиттер үшін 0 В-ден шамамен 1 В-ға дейін, органикалық электролиттер үшін 0 В-ден 2,5-2,7 В-ға дейін, ал иондық сұйықтықтармен жұмыс істейтін ұяшықтар үшін 3 В-ден 5,5 В-ға дейін болады [118].

Циклды вольтамперограмма ток тығыздығының берілетін кернеуге тәуелділік графигі ретінде беріледі. Қос қабатты зарядтау мінсіз поляризацияланатын фазааралық шекара үшін жүргізіледі, бұл 2.6 а суретінде көрсетілгендей симметриялық тік бұрышты вольтамперограмма жасайды, ал егер фазааралық шекара мінсіз поляризацияланбаса, бұл 2.6 б суретінде көрсетілгендей көлбеу токтық сипаттамаға әкеледі, бұл ағу тогына байланысты болуы мүмкін.



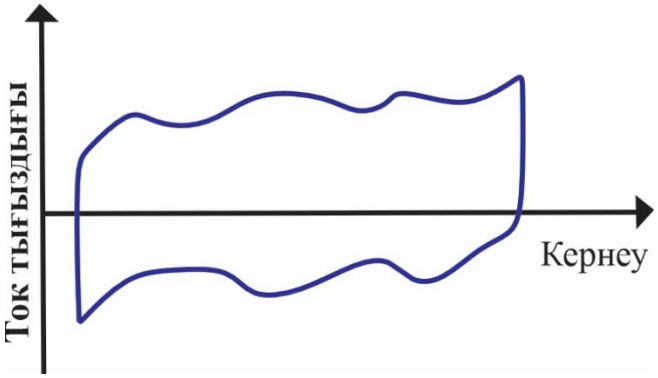
а) мінсіз және б) мінсіз емес поляризацияланатын фазааралық шекара үшін

Сурет 2.6 – Фазаларды бөлу шегінің циклдік вольтамперограммалары [118]

Ұяшық сыйымдылығының тұрақты мәндері үшін нөлдік ток осіне қатысты шамамен симметриялы 2.6 (а) суретте көрсетілгендей тік бұрышты гистерезис алынады. Шекті потенциал нүктелерінде тік бұрышты пішіннен ауытқулар 2.6 (б) суретте көрсетілгендей, әдетте электролиттің ыдырауын көрсетеді.

Псевдосыйымды жүйе жағдайында диффузиялық-шектелген токтар мен кинетика әсерінен ұяшық сыйымдылығы кернеудің өзгерісі кезінде өз тұрақтылығын сақтамайды. Жүйенің осы түрі үшін вольтамперограмма суреті тік бұрыштан ерекшеленеді және 2.7-суретте көрсетілген. Мұндай жағдайда ұяшықтың сыйымдылығы төмендегідей анықталады:

$$C = \frac{dQ}{dt}\frac{dt}{dV} \tag{2.9}$$



Сурет 2.7 – Псевдосыйымдылықты көрсететін циклдік вольтамперограмма [118]

Сыйымдылықтың мәнін 2.11 теңдеуінің көмегімен 2.6-суретте көрсетілгендей циклдық вольтамперограмманың разрядтық бөлігі бойынша анықтауға болады.

$$I = C\frac{dV}{dt} \tag{2.10}$$

$$C = \frac{I}{\frac{dV}{dt}} \tag{2.11}$$

мұндағы C – сыйымдылық (Ф), I – разряд тогы (А), dV/dt – сканерлеу жылдамдығы (В/с). Меншікті сыйымдылық ($C_м$) 2.12 теңдеуі бойынша есептеледі.

$$C_м = \frac{2C}{m} \tag{2.12}$$

мұндағы m – электродтың массасы. Формуладағы «2» көбейткіші екі электродты симметриялы ұяшықта өлшенген жалпы сыйымдылық екі эквивалентті пластиналардың тізбекті қосылуынан туындайтынын көрсетеді [118].

Жоғарыдағы формулаларды ескере отырып, CV әдісімен зерттелген электродтың меншікті сыйымдылығын мына формула бойынша есептеуге болады:

$$C_s = \frac{1}{2mv\left(V_{max} - V_{min}\right)}\oint I(V)\,dV \tag{2.13}$$

мұндағы C_S – меншікті сыйымдылығы (Ф/г), m – электродтың массасы (г), ν – өлшеу (сканерлеу) жылдамдығы (В/сек), V_{max}-V_{min} – электродтың жұмыс кернеуі (В), I – ток (А).

2.2.3 Гальваностатикалық заряд-разряд

Гальваностатикалық заряд-разряд дәлдік деңгейі жоғары сыйымдылықты бағалаудың жалпы қабылданған әдісі болып табылады. Ұяшық I тұрақты ток кезінде зарядталады және разрядталады, осы кезде ΔV кернеулер айырымы Δ t уақыт аралығында қос қабатта артады. Зарядтың сыйымдылығын мынадай формулалар бойынша анықтауға болады:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} \tag{2.14}$$

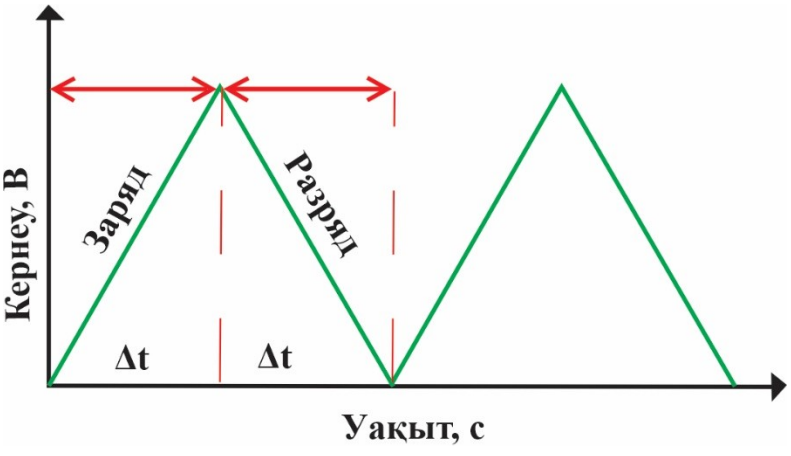
$$q = \int I\, dt \tag{2.15}$$

$$C = \int I \frac{dt}{\Delta U} \tag{2.16}$$

Меншікті сыйымдылықты разрядтау циклі ішінде есептеуге болады, ол үшін берілген I токты Δ V/ Δ t шамасына бөлу керек. мұндағы Δ U - кернеудің айырымы (Vmax-Vmin), ал Δ t - разрядтау уақыты.

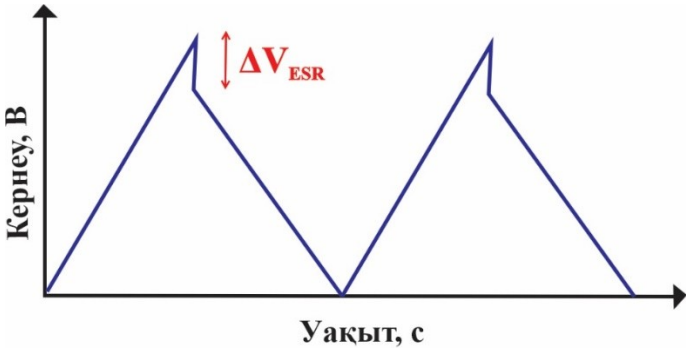
$$C = \frac{I}{\frac{\Delta V}{\Delta t}} \tag{2.17}$$

Жоғарыда келтірілген теңдеу С сыйымдылық кернеуге қатысты тұрақты болса ғана орындалады. Мұндай сипат тек 2.8-суретте көрсетілген мінсіз EDLC -ге тән. Алайда тәжірибеде ΔV тұрақты ток кезінде уақытқа байланысты сызықтық тәуелділіктен ауытқиды (2.9-сурет), мұндағы ΔV_{ESR} кернеуінің азаюы материалдың эквивалентті тізбекті кедергісінің R_{ESR} жоғары болуымен байланысты.



Сурет 2.8 – Гальваностатикалық заряд/разряд циклында кернеудің уақыт бойынша өзгеруі [118]

Суперконденсаторды элементтің қызмет ету мерзімі ішінде сыйымдылықтың сақталуын бағалау үшін тұрақты ток кезінде (гальваностатикалық) мыңдаған циклға дейін зарядтайды және разрядтайды, бұл элементтің тәжірибелік жағдайлардағы жұмысының сапасын анықтауға мүмкіндік береді. Бұл циклдық заряд-разряд әдісі суперконденсатордың қызмет ету мерзімі туралы ақпарат береді.



Сурет 2.9 – Гальваностатикалық заряд/разряд циклында кернеудің ΔV_{ESR} азаюымен уақыт бойынша өзгеруі [118]

Элементтің сыйымдылық сипаттамалары заряд/разрядтың жылдамдығы өзгерген кезде айтарлықтай өзгереді, сыйымдылықтың ең жоғары мәніне токтың ең аз тығыздығы кезінде қол жеткізіледі. Осылайша, зарядтың жылдамдығын құрылғыны тәжірибеде пайдалану шарттарын ескере отырып таңдау керек.

2.3 Жұмыста қолданылған зерттеу әдістері мен қондырғылар

Алынған үлгілердің морфологиясын сипаттау үшін Quanta 200i 3D сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) (FEI, Hillsboro, OR, АҚШ) және трансмиссиялық электронды микроскоп (ТЭМ) JEM-2100 (JEOL, Токио, Жапония) қолданылды. XPS спектрлері NEXSA (Thermo Scientific, Waltham, MA, АҚШ) рентгендік фотоэлектрондық спектрометрінің көмегімен зерттелінді.

Раман спектрлері бөлме температурасында Solver Spectrum (NT-MDT) спектрометрін пайдалана отырып, 473 нм кезінде лазерлік қоздыру арқылы зерттелді. 300-800 нм диапазонындағы оптикалық спектрлер Lambda 35 PerkinElmer оптикалық спектрофотометрінде өлшенді.

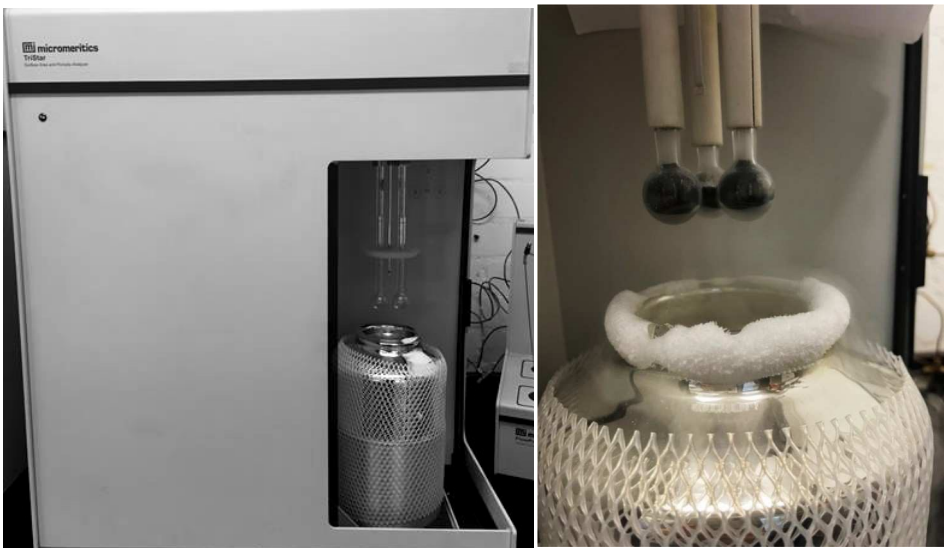
Алынған ұнтақтардың кристалдық құрылымы CuK α-сәулеленуімен MiniFlex (Rigaku, Токио, Жапония) рентген дифрактометрінің көмегімен зерттелді. Кристаллиттер орташа өлшемі Шеррер-Селяков формуласының көмегімен есептелді:

$$L = \frac{K\,\lambda_{CuK\alpha}}{\beta cos\theta} \qquad (2.18)$$

мұндағы λ - рентген сәулесінің толқын ұзындығы, β - рефлекстің ені (2 θ бірлігінде), θ - дифракциялық бұрыш. K - Шеррер тұрақтысы, өлшемсіз коэффициент (сфералық бөлшектер үшін әдетте 0.9 тең деп қабылданады).

Электродқа арналған көміртекті материалдардың кеуекті құрылымы 2.10-суретте көрсетілген Tri-Star (Micromeritics) адсорбциялық анализаторының көмегімен зерттелді. БЭТ әдісі беттің меншікті ауданын анықтау үшін пайдаланылды, t-plot әдісі микрокеуектерді талдау үшін пайдаланылды, ал BJH әдісі изотерманың адсорбциялық тармағын қолдану арқылы кеуектердің өлшемдері бойынша үлестірілуін есептеу үшін пайдаланылды. Кеуектердің жалпы көлемі азоттың қанығу қысымы кезінде адсорбцияланған көлемі бойынша анықтады (P/Po = 0,99) [70].

Массасы 0,5 г үлгіні пробиркаға салып, вакуумды пеште 40 °C температурада 1-2 сағат тазартады. Үлгілерді қондырғының арнайы колбасына салып, ауа өтпестей қылып бекітеді. Қондырғы қатарынан бірнеше үлгіні зерттеуге мүмкіндік береді және зерттеудің барлық уақытында бақылап отыруды қажет етпейді. Салқындатқыш орта ретінде, 2.11-суретте көрсетілгендей, Дьюар ыдысындағы сұйық азот қолданылады. Колбаның барлық ұзындығы бойынша біркелкі температураны ұстап тұру үшін пробирканың сыртына изотермиялық қабықша орнатылған.



Сурет 2.10 – Беттің меншікті ауданын және кеуектілігін өлшеуге арналған Micromeritics Tristar қондырғысы

Циклдық вольтамперметрия (CV), гальваностатикалық зарядт/разряд (GCD) және электрохимиялық импеданс спектроскопиясы (EIS) (0,1 Гц–500 кГц жиілікте, синусоидалы кернеу амплитудасы 20мВ) секілді электрохимиялық өлшеулер P-40X Elins потенциостатының (2.11-сурет)

көмегімен FRA-24M электрохимиялық импедансты өлшеу модулімен үш электродты және екі электродты электрхимиялық ұяшықтарда сілтілі (3,5M KOH) электролитте жүргізілді. Қосымша электрод ретінде платина электроды, салыстыру электроды ретінде хлор күкіртті (Ag/AgCl) электрод пайдаланылды. Электродтарға арналған төсеніш ретінде никель торы қолданылды.



Сурет 2.11 – Электрхимиялық сипаттамаларын зерттеуге арналған потенциастат

Үлгілердің электрохимиялық қасиеттері 3 түрлі әдіспен өлшенді. Олар:

а) Циклдық вольтамперометрия

Циклдық вольтамперометриялық өлшеулер 0,6 В-тен 1,2 В-қа дейінгі кернеулер диапазонында 10 және 100 мВс$^{-1}$ әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында жүргізілді. Ұяшықтың сыйымдылығы соңғы циклдегі CV разрядты бөлігінен орташа токтың шамасы бойынша есептелген.

ә) Гальваностатикалық заряд-разряд

Үлгілер 0-1,0 В кернеу диапазонында және 0,2, 0,5, 1 және 1,5 А/г ток тығыздығында өлшенді.

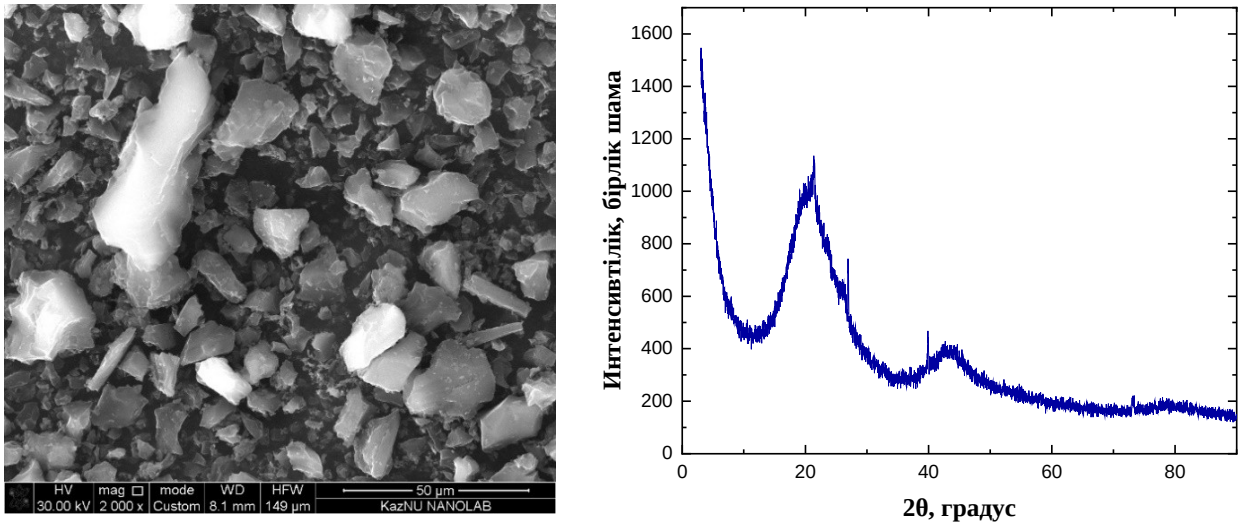
б) Электрохимиялық импеданс спектроскопиясы

Электрохимиялық импеданс спектрлері 100 кГц-тен 50 Гц-ке дейінгі жиіліктер диапазонында 10 мВ сигналын пайдалана отырып, кернеудің 0,1 В ығысуы кезінде алынған.

3 ТӘЖІРИБЕ ЖҮРГІЗУ РЕТТІЛІГІ

3.1 Белсендірілген көмірден электродтар және конденсаторлар жасау технологиясы

Оң электроды металл оксидтерінен және теріс электроды көміртекті материалдардан тұратын асимметриялық суперконденсаторды жасау үшін көміртекті материалдар негізінде (мысалы, көміртекті нанотүтіктер, графендер және белсендірілген көмір) теріс электрод дайындау технологиясын меңгеру қажет. Осы жұмыста теріс электрод дайындауда қолданылатын негізгі материал ретінде YEC-8A маркалы белсендірілген көмір (AC) таңдалды. Оның меншікті ауданы, өндірушінің сертификаты бойынша, 1800 $м^2$/г, ал БЭТ әдісі бойынша анықталған меншікті ауданы 1718 $м^2$/г. 3.1-суретте осы материалдың морфологиясы және рентгендік құрылымды өлшеу нәтижелері (XRD) келтірілген.



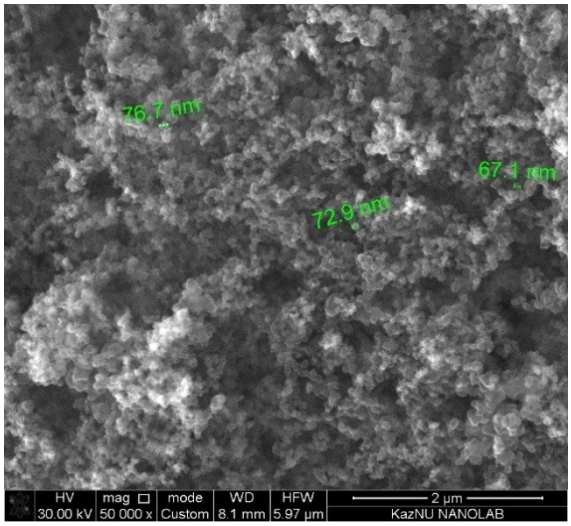
а б

Сурет 3.1 – Белсендірілген көмірдің а) SEM және б) рентгендік құрылымдық өлшеу (XRD) сипаттамалары

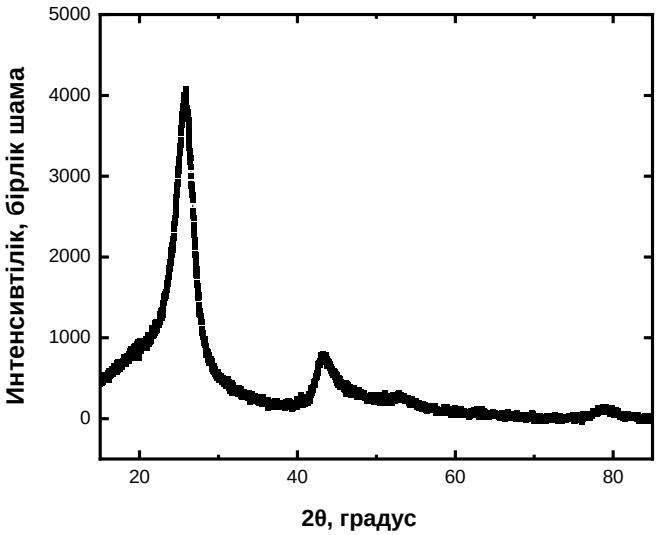
Суреттен белсендірілген көмірдің құрамында өлшемі шамамен 20-50 мкм болатын ірі фракциялар және өлшемі 10 мкм-ден кем ұсақ фракцияның шағын үлесі бары көрінеді. Мұндай материалдан электродтар жасау кезінде AC бөлшектері арасында наноөлшемді қуыстар қалады. Мұндай бос орындар меншікті ауданды азайтады және AC қабатының электр кедергісін ұлғайтады. Сондықтан AC бөлшектері арасындағы бос орындарды толтыру үшін наноөлшемді электр өткізгіш толтырғыш ретінде ацетилен күйесі пайдаланылды.

3.2-суретте осы жұмыста пайдаланылған ацетилен күйесінің SEM және XRD нәтижелері келтірілген. Күйе бөлшектерінің өлшемі шамамен бірдей, 60-80 нм аралығын қамтиды. XRD нәтижелерінен осы күйенің кристалдануы

белсендірілген көмірге қарағанда жоғары екені көрінеді, мұны күйе ұнтағының XRD жіңішке сызықтарынан көруге болады.



а



б

Сурет 3.2 – Ацетилен күйесінің а) SEM және б) рентгендік құрылымдық өлшеу (XRD) сипаттамалары

Белсендірілген көмір мен күйені пайдаланып, электродтар жасалды. Біріктіруші материал ретінде поливинилиденфторид PVDF полимер ақ ұнтақ таңдалды. Олардың салмағы бойынша оңтайлы қатынасы АС: күйе: PVDF = 80:7:8 болды.

3.2 Электродқа арналған сұйық фаза

Электрод жасауда құрғақ компоненттерді біріктіру үшін қосылатын сұйықтықтың электрод сыйымдылығына әсерін анықтау үшін кең таралған ацетон және пирролидон таңдап алынды.

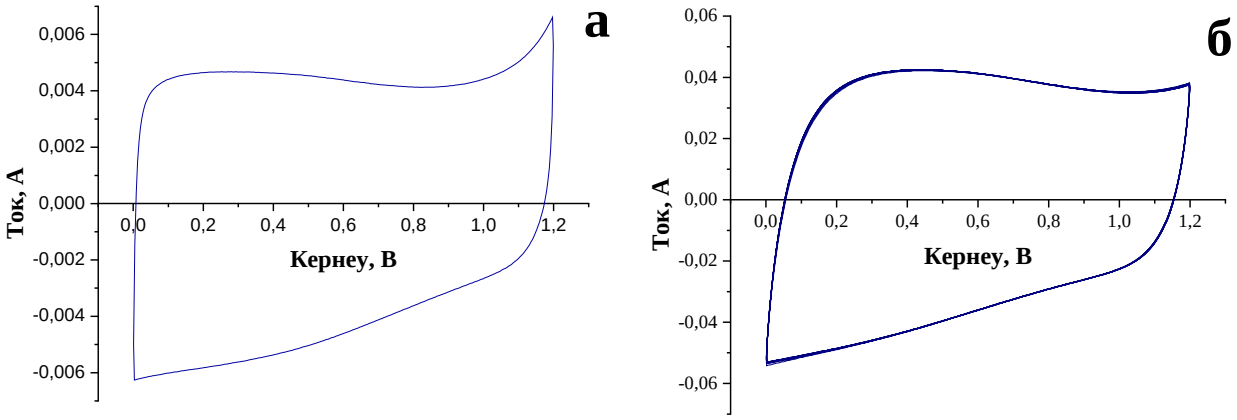
3.2.1 Ацетон қосылған электродтар

Электрод жасау үшін бастапқы компоненттер АС, күйе және PVDF қажетті массалық қатынаста бірнеше сағат ацетонмен араластырылды. Алынған суспензия алдын-ала тазаланған, ауданы 1 $см^2$ никель торынан жасалған төсенішке жағылды. Электродтарды кептіріп, массалары барынша жақын екі электродтан жұптастырылған конденсатор құрастырылды, ал электродтардың жанасуын сақтайтын оқшаулағыш төсем ретінде қағаз сүзгі пайдаланылды.

3,5 М КОН электролитінде массасы 0,0102 г конденсатордың екі электродты тізбекте циклдық вольтамперограммаларының (CV) қисықтары 3.3-суретте келтірілген. CV қисықтарының пішіні тікбұрышқа жақын, тотығу-тотықсыздану реакцияларына тән құрылымдар көрінбейді.

2.13-формуламен анықталған алғашқы конденсаторлардың 0,1 В/с және 0,01 В/с жылдамдықтардағы сыйымдылығы сәйкесінше орта есеппен ~ 35 Ф/г

және ~ 45 Ф/г болды. Сыйымдылық АС/электролит шекарасындағы қос зарядталған қабаттың сыйымдылығына байланысты деген қорытынды жасауға болады.

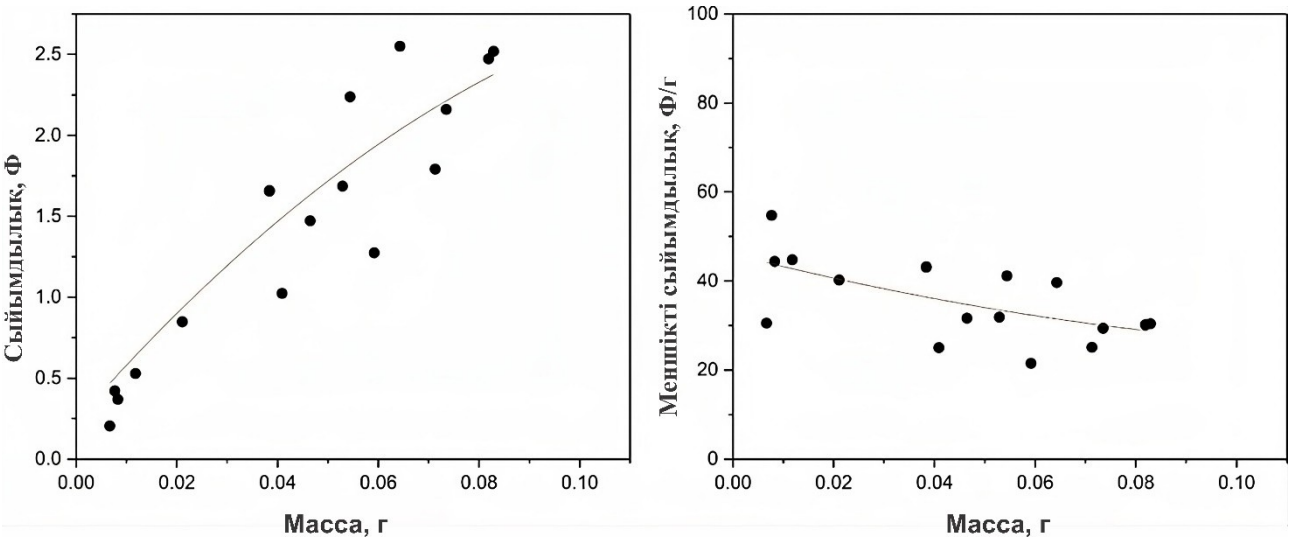


Сурет 3.3 – Электродтар массасы 0,0102 г конденсатордың циклдік вольтамперограммалары а) 0.01 В/сек және б) 0.1 В/сек сканерлеу жылдамдықтары үшін

Электродтар жүктемесінің ең жоғары массасын алу үшін, электродтарды дайындаудың оңтайлы шарттарын айқындау үшін электродтар жүктемесінің массасын және электродтар құрамын түрлендірумен жалпы ауданы 1 $см^2$ 30-дан астам конденсатор дайындалған және өлшенген. Сыйымдылықты өлшеу нәтижелері 0.01 В/с жылдамдығы үшін 3.4 суретте келтірілген. Электрод салмағының өсуімен меншікті сыйымдылық бірте-бірте төмендейді және сканерлеу жылдамдығының артуы сыйымдылықтың заңды түрде азаюына әкелетінін байқауға болады [119].

Меншікті сыйымдылықтың азаюы электродтың қалыңдығының өсуімен байланысты, өйткені бұл ретте никель төсемі мен электродтың беткі қабатының арасындағы қабаттың электр кедергісі өседі. Сондықтан осы алыс облыстардың сыйымдылыққа үлесі төмендейді және олардың сыйымдылық үлесін ұстап тұру үшін ұзақ уақыт заряд-разрядтау талап етіледі, яғни суперконденсаторлардың негізгі артықшылығы болып саналатын жоғары қуат төмендейді.

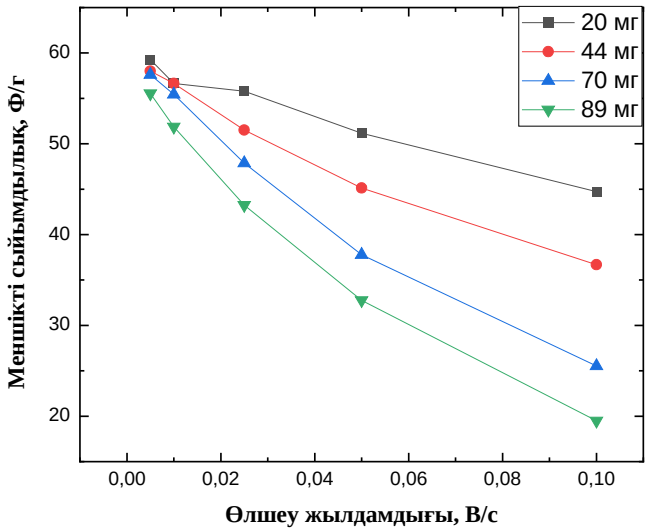
Белсендірілген көмірден жасалған конденсаторлардың параметрлерінің едәуір шашыраңқы болуы 3.4-суреттен байқалады. Конденсаторлардың тұрақты параметрлеріне қол жеткізу үшін дайындаудың технологиялық параметрлерін қатаң сақтау қажет болды. Жинақталған тәжірибені ескере отырып, меншікті сыйымдылығы бойынша өте жақын параметрлері бар конденсаторлар алынды, олардың меншікті сыйымдылығы пайдаланылған белсендірілген көмірдің маркасының мәлімделген 260 Ф/г сыйымдылығына өте жақын.



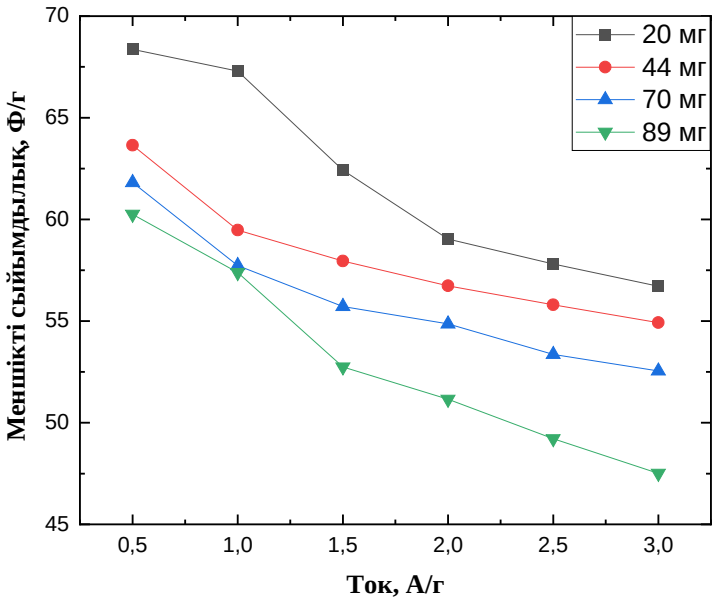
а б

Сурет 3.4 – Конденсаторлардың а) сыйымдылығының және б) меншікті сыйымдылығының электрод массасына тәуелділігі, сканерлеу жылдамдығы 0,01В/с

Алайда бұл ретте электродтардың жүктеме массасы ұлғайған кезде меншікті сыйымдылығы төмендейді. Мұны 3.5 және 3.6-суреттерден көруге болады. Егер өлшеу жылдамдығы аз болса, массасы 20-дан 90 мг-ға дейінгі электродтардың сыйымдылығы бірдей, ал өлшеу жылдамдығы артқан кезде массасы үлкен электродтар үшін электрсыйымдылығы тез төмендейді (3.5-сурет). GCD гальваностатикалық заряд-разряд өлшеу барысында да заряд тогының ұлғаюы кезінде сыйымдылық төмендейтінін көруге болады, алайда меншікті сыйымдылықтың азаю жылдамдығы төмен (3.6-сурет).

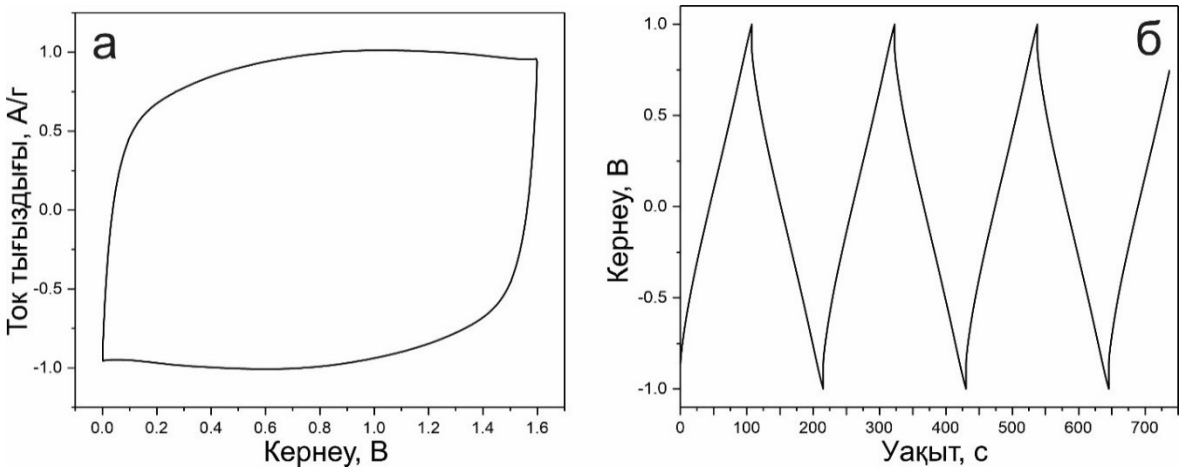


Сурет 3.5 – Циклдық вольтамперограмма қисықтарынан алынған конденсаторлардың меншікті сыйымдылығының өлшеу жылдамдығына тәуелділігі



Сурет 3.6 – GCD гальваностатикалық заряд-разряд қисықтарынан алынған конденсаторлардың меншікті сыйымдылығының заряд тогына тәуелділігі

Оңтайлы әдістеме бойынша дайындалған конденсатордың типтік сипаттамалары 3.7-суретте берілген. Циклдық вольтамперометрияның қисықтары тікбұрышты пішінге, гальваностатикалық заряд-разрядтың қисықтары GCD - үшбұрышты пішінге жақын екені көрінеді. Электродтардың шамамен бірдей массасын (0.0349 және 0.0352 г) және құрамындағы АС-ің 90% мөлшерін ескере отырып, пайдаланылған белсендірілген көмірдің меншікті сыйымдылығы 1 А/г заряд-разряд тогы кезінде 260 Ф/г тең екенін анықтауға болады.



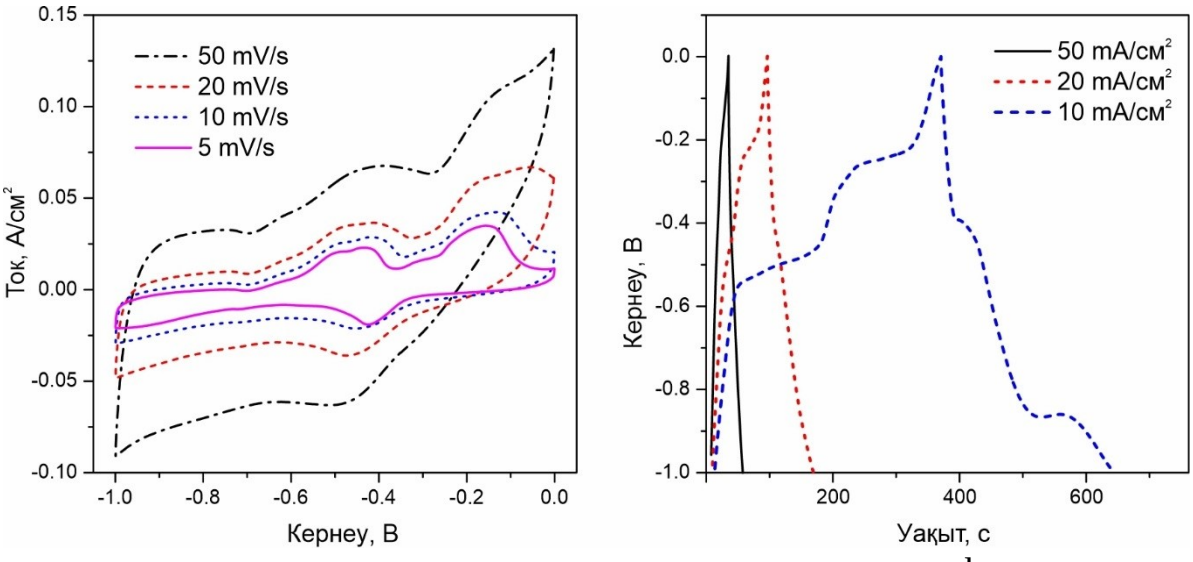
Сурет 3.7 – 1 А/г токтағы салмағы 70 мг конденсатордың а) вольтамперлік және б) GCD гальваностатикалық заряд-разряд қисықтары

Алынған нәтижелер осы жұмыста жасалған конденсаторлардың сыйымдылығы қолданылған белсендірілген көмірдің нақты маркасында мәлімделген сыйымдылықтың шегіне жеткенін көрсетеді. Конденсаторларды одан әрі оңтайландыру үшін заряд-разрядтың жоғары токтары кезінде және циклдік вольтамперометрияда өлшеу жылдамдығының үлкен мәндерінде сыйымдылықтың құлауын еңсеру керек. Сыйымдылықтың бұлай азаюының негізгі себебі конденсатордың тізбекті кедергісінің R_{ESR} (эквивалентті тізбекті кедергісі) болуы.

3.2.2 Пирролидон қосылған электродтар

Электродтарды дайындау процесін оңтайландыру және эквивалентті тізбекті кедергіні азайту мақсатында белсендірілген көмірден электродтарды дайындау әдісінің әртүрлі модификациялары қолданылды. Сұйық фаза ретінде ацетон ғана емес, пирролидон (C_4H_7NO) да пайдаланылды. Бөлме температурасында пирролидон сұйықтық болып табылады, оның қайнау температурасы 245 ° С және ол АС, графен, көміртекті нанотүтіктер және т.б. сияқты көптеген көміртекті материалдарды жақсы ылғалдандырады. Сондықтан жақсы дымқылданудан кейін белсенді көмірдің тығыз қабатын алуға болады деген үміт бар еді. Сондықтан жақсы сулану есебінен кептіргеннен кейін белсендірілген көмірдің тығыз қабатын алуға болады оның тізбекті кедергісі ацетонды пайдаланғаннан аз болады деген үміт бар еді.

Белсендірілген көмір мен күйеден және байланыстырушы ретінде PVDF поливинилиденфторидтен тұратын электродтар пирролидонды пайдалана отырып дайындалды. Олардың салмағы бойынша оңтайлы қатынасы АС: күйе: PVDF = 85:7:8 болды. Дайын электродтар вакуумдық пеште 60 °С температурада 6 сағат бойы кептірілді.



a b

a – циклдық вольтамперограмма; b –гальваностатикалық заряд-разряд қисықтары

Сурет 3.8 – Пиролидон қосылған АС электродтарының CV және GCD қисықтары

3.8-суретте пирролидонды сұйық фаза ретінде пайдалану арқылы алынған электродтар үшін циклдық вольтамперограммалардың және гальваностатикалық заряд-разряд қисықтары көрсетілген. Қисықтарда бірқатар тотығу-тотықсыздану шыңдары (3.8 а сурет) және батарея типті сатылар (3.8 ә сурет) бар екені көрінеді.

Электродтарды дайындау бұл жолы тек ацетонды пирролидонмен алмастырғанымен ғана ерекшеленеді, қалған құрамы бірдей. Сондықтан пайда болған тотығу-тотықсыздану пиктерін осы еріткіштің әсерінен деп болжау орынды. Бұл пиктер электродты кептіру кезінде пирролидонның толықтай жойылмауының әсерінен болады екен, себебі қалдық пирролидонның полимерленуі тотығу-тотықсыздану пиктерінің түзілуіне алып келеді. Егер вакуумдық кептіру ұзақ уақыт жүргізілсе, тотығу- тотықсыздану шыңдары байқалмайды.

3.3 Электродтарды күміс наножіпшелерімен (AgNW) беріктендіру

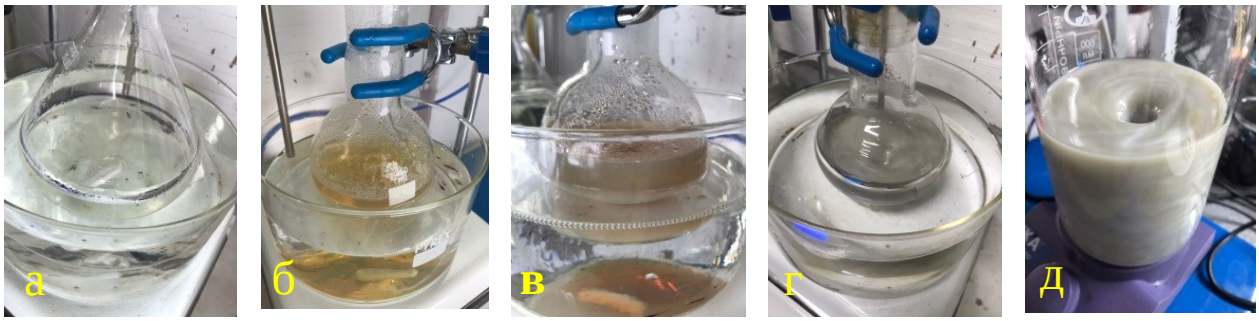
Белсендірілген көмір негізіндегі конденсаторлардың қуатын арттыру үшін кристалды күмістен жасалған жұқа металл жіптермен электродты материалды беріктендіру бойынша жұмыстар жүргізілді, ол қабаттың электр кедергісінің азаюына ықпал етеді.

AgNW металл наноөткізгіштері меншікті ауданы жоғары өткізгіш электродтар талап етілетін көптеген практикалық қосымшаларда (аккумуляторлар, суперконденсаторлар, отын элементтері және т.б.) өткізгіш 3D торларды жасау үшін өте перспективті. Химиялық синтез, гидротермальды әдіс, электрохимиялық әдіс сияқты AgNW алу әдістерін салыстыра отырып, қарапайымдылық және экономикалық тиімділік тұрғысынан полиол процесі неғұрлым оңтайлы әдіс деуге болады [120-122]. Сондықтан полиол процесінің оңтайландырылған параметрлерін әзірлеу өзекті тақырыптардың бірі болып табылады.

Осыған байланысты эксплуатациялық сипаттамалары жоғары, өте таза, біртекті AgNW металл күміс жіптерді синтездеу бойынша жұмыстар жүргізілді. Бұл әдісте поливинилпирролидон (ПВП) тұрақтандырушы агент ретінде натрий хлоридінің (NaCl) және калий бромидінің (KBr) тұздарымен үйлесімде пайдаланылды, этиленгликоль (ЭГ) еріткіш ретінде де, қалпына келтіруші агент ретінде де пайдаланылды, ал күміс нитраты ($AgNO_3$) күмістің прекурсоры ретінде қолданылды [123]. Бұдан бөлек, біз AgNW-ді артық нанобөлшектерден іріктемелі шөгудің қарапайым процесінің көмегімен тазарттық.

Синтез барысында бөлме температурасында ЭГ-де үш бөлек ерітінді дайындалды: 3,5 мМ NaCl, 1,8 мМ KBr және әртүрлі концентрациядағы (20-60мМ) $AgNO_3$ ерітіндісі. Синтез майлы ваннада жүргізілді, ол үшін ПМС-100 силикон майы қолданылды. 0,75 г ПВП-ны 100 мл ЭГ-де ерітіп, магнитті араластырғышта (550 айн/мин) 60 мин бойы 160 °C температурада май ваннасында қыздырды. Содан кейін ерітіндіге 2 мл NaCl және 1 мл KBr ерітіндісін тамшылатып енгізді, нәтижесінде ерітіндінің түсі ашық-сары түске боялды. 20-30 минуттан кейін шприцті сорғының көмегімен 0,6 мл/мин бүрку

жылдамдығымен 30 мМ, 40 мМ, 50 мМ немесе 60 мМ концентрацияларымен 25 мл $AgNO_3$ ерітіндісін үздіксіз тамызып отырады. Бұл үшін KDS 100 (KD Scientific) шприц сорғысы пайдаланылды.



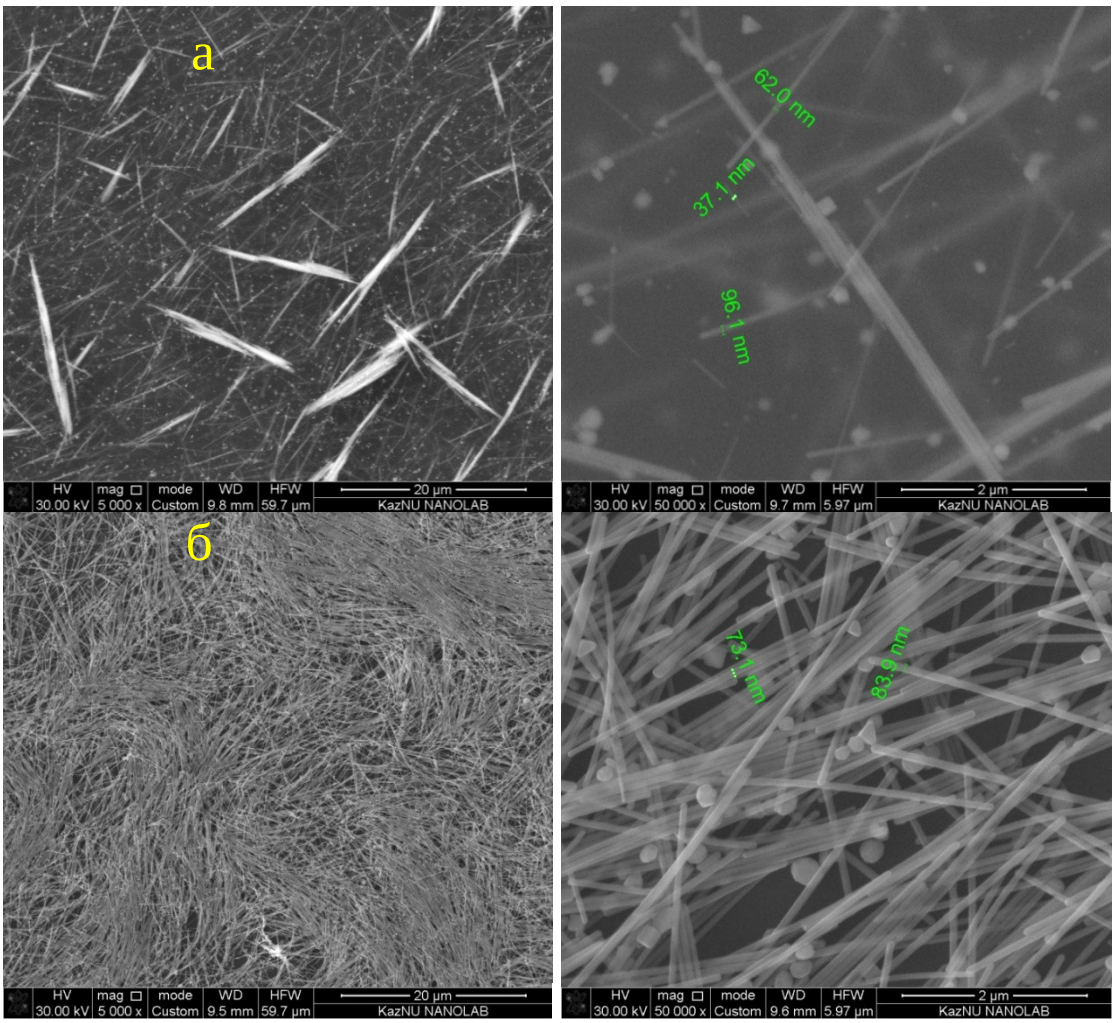
а – ПВП + ЭГ 160°С температурада; б –NaCl және KBr қосқаннан кейін; в –$AgNO_3$ қосқаннан кейін; г–3 сағат 160°С қыздырғаннан кейін; д – ауада толық салқындатқаннан кейін

Сурет 3.9 – AgNW синтезі барысында ерітіндінің түсінің өзгеруі

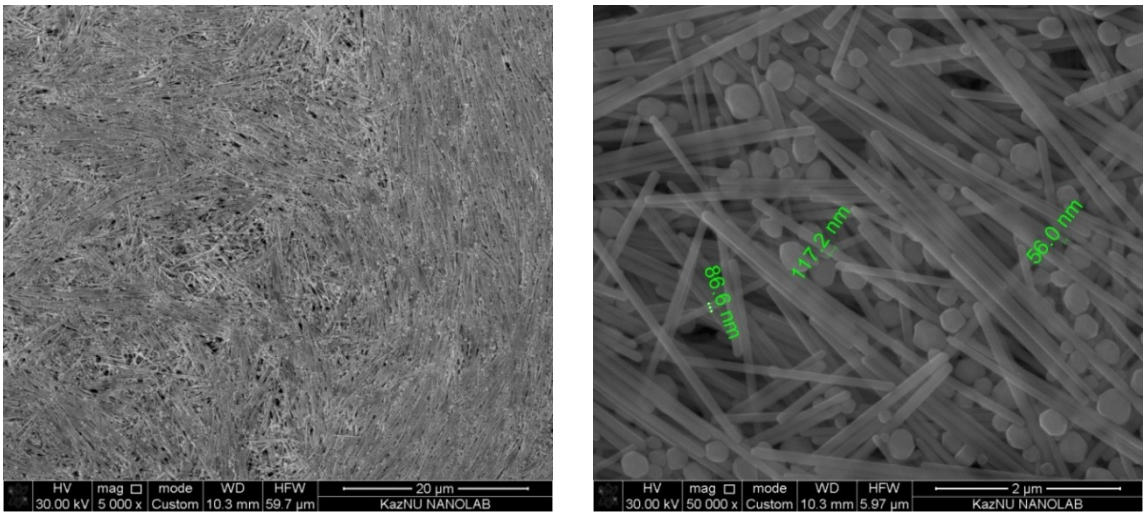
Күміс нитраты ерітіндісін енгізгеннен кейін реакциялық қоспаны ерітіндінің түсі сұр болғанға дейін тағы 3 сағат бойы 160 °С температураға дейін қосымша қыздырады. Магниттік араластыру күміс жіпшенің өсуінің бүкіл процесі бойы үздіксіз қолданылды. 3 сағаттан кейін синтез жүрген шыны ыдысты майлы ваннадан шығарып, ерітіндіні бөлме температурасына дейін ауада салқындатып, реакцияны тоқтатады. Тұнба бетіндегі сұйықтықтан (супернатант) күміс нанобөлшектерін пипетка көмегімен оңай алып тастауға болады. Тұнбадағы бірігіп қалған AgNW жіпшелерін бір-бірінен ажырату үшін ацетонды төгіп, 10 мл этанол құйылады. Ажыратылған AgNW-ін этанолдан тазарту үшін қайта 10-20 мл ацетон құйып, 5 минут тұнба түзілгенін күтіп, қалдық супернатантты төгіп тастайды. Жоғары тазалықтағы AgNW-ін алу үшін ультрадыбыстық өңдеу және центрифугалау процестерін супернатант мөлдір болғанша кемі 3 рет қайталайды. Және әр тазалаудан кейін этанол құйып, жабысқан жіпшелерді ажыратып отырады. Қалдық ПВП-дан тазарту үшін әр центрифугалау алдында ерітінді ультрадыбыстық ваннада 7 минут ұсталған. Соңғы тазартылған өнімді келесі қолдануларға этанолда сақтауға болады.

Күміс нитратының молярлық концентрациясының наножіпшелер мөлшеріне әсерін анықтау үшін синтез барысында әртүрлі концентрациядағы $AgNO_3$ ерітіндісі қолданылған болатын. Олардың СЭМ суреттері төменде көрсетілген. 20 мМ $AgNO_3$ концентрацияда 200 мл ерітіндіден синтез соңында бар болғаны 1 мл AgNW алынды. Мұндай өнім шығысы өте аз болғандықтан, бұл концентрацияда осы синтез үшін тиімсіз болып табылады.

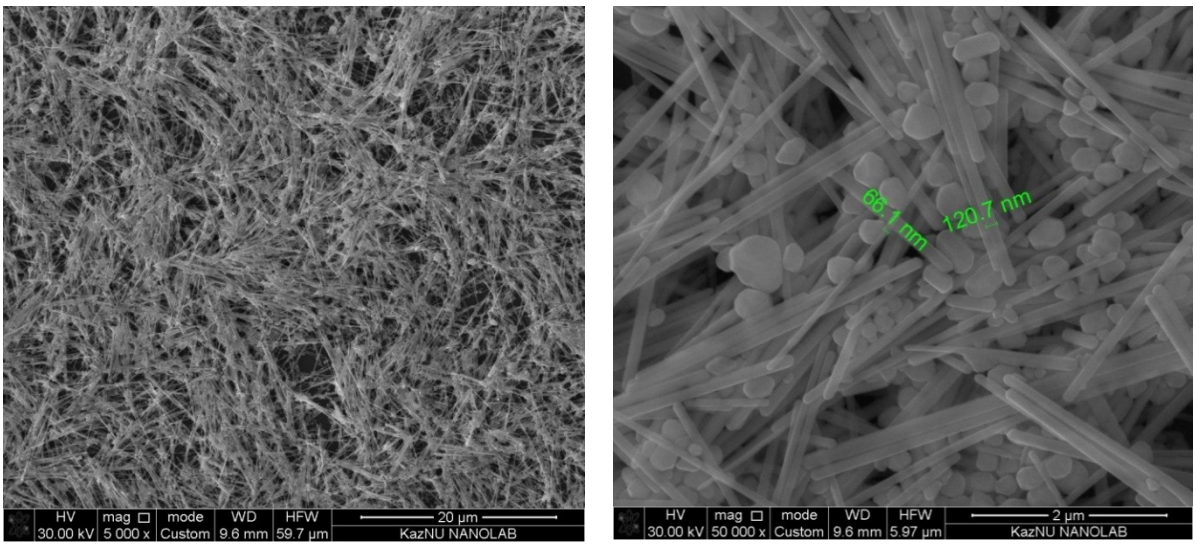
Дәл осындай синтез процесінде 30 мМ $AgNO_3$ ерітіндісін пайдалана отырып, өте қою сұр ерітінді алынды. 3.10-суреттен алынған наножіпшелер 50 және 60 мМ $AgNO_3$ ерітінділерден алынған үлгілермен салыстырғанда жұқа және ұзын екені көрінеді. Сондықтан AgNW алу үшін 30 мМ $AgNO_3$ концентрациясы оңтайлы шамаға жақын



Сурет 3.10 – 30 мМ $AgNO_3$ синтезінен алынған AgNW үлгісінің СЭМ бейнелері а) тазартуға дейінгі және б) тазартудан кейінгі көрінісі

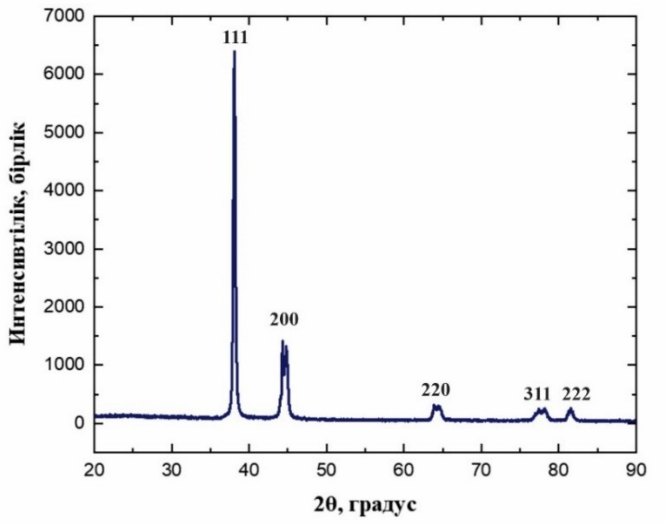


Сурет 3.11 – 50 мМ $AgNO_3$ синтезінен алынған, тазартылған AgNW үлгісінің СЭМ бейнелері



Сурет 3.12 – 60 мМ $AgNO_3$ синтезінен алынған, тазартылған AgNW үлгісінің СЭМ бейнелері

3.12-суреттегі тәжірибеде 60 мМ $AgNO_3$ ерітіндісі қолданылды және орташа диаметрі 60 нм және ұзындығы 25 мкм нанобөлшектер мен нанобөлшектердің қоспасы алынды. Біздің эксперименттік нәтижелеріміз көрсеткендей, 60 мМ $AgNO_3$ жоғары концентрациясы бар ерітіндіні қосу кезінде күміс иондарының жоғары концентрациясы іріктелмеген өсу жылдамдығының артуына әкеліп соқтырды. Күмістің жинақы нанобөлшектерінің қалыптасуын $AgNO_3$ концентрациясының ұлғаюына қарай наножіпшелердің қысқа және жуан болып өсу үрдісімен түсіндіруге болады. Яғни күміс нанобөлшектері синтезінің химиялық реакциясының жылдамдығы барлық кристаллографиялық бағыттарда ұлғайып, Ag нанобіліктері мен жіптерінің үлесі төмендейді.



Сурет 3.13 – Полиол синтезінен алынған AgNW үшін XRD нәтижелері, поликристалды күміске сәйкес келетін рефлекстер көрсетілген

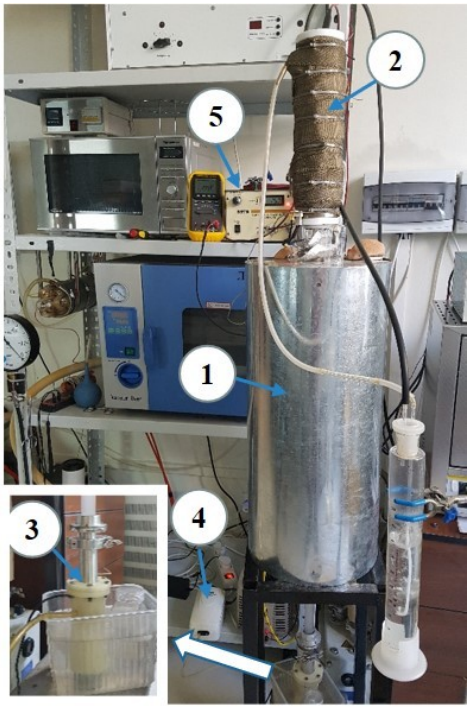
Алынған материалды рентгендік құрылымдық XRD зерттеу үшін тазартылған үлгі шыны төсемге жағылып, кептіріледі. Үлгінің қалыңдығы XRD өлшеуге жеткілікті болу үшін төсемге жағу және кептіру процесі бірнеше рет жүргізілді. 3.13-суретте көрсетілгендей, бірнеше кристаллографиялық рефлекстер байқалды, олардың барлығын күмістің кристалды кубтық торына жатқызуға болады, өйткені алынған XRD нәтижелері PDF Card No.: 00-004-0783 поликристалды күміс эталонына XRD қисықтарының орналасуы бойынша да, рефлекстердің қарқындылығы бойынша да өте жақын.

3.4 Co_3O_4 бөлшектерін синтездеу

Берілген жұмыста кобальт оксиді бөлшектері екі түрлі әдіспен алынды: пиролиз және химиялық тұндыру әдістері. Пиролиз әдісі бір уақытта көп мөлшерде кеуекті микробөлшектерді, ал химиялық тұндыру әдісімен өлшемі кішкентай наноұнтақтарды алуға мүмкіндік береді.

3.4.1 Co_3O_4 бөлшектерінің пиролиз синтезі

Кобальт оксидінің наноұнтақтары осы жұмыста 0,05 М кобальт ацетатының $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (AcCo) судағы ерітіндісінің аэрозоль пиролизі әдісімен синтезделді. Алдымен кобальт тұзының судағы ерітіндісі дайындалды. Прекурсор ретінде кобальт ацетатын немесе нитратын алуға болады. Алайда кобальт нитратының пиролизі нәтижесінде азот қышқылы, ал кобальт ацетатының пиролизі кезінде сірке қышқылы бөлінетіндіктен кобальт ацетатын алу неғұрлым қауіпсіз болды.



1-пеш, 2-сүзгі; 3-аэрозоль генераторы; 4-компрессор, 5- жоғары вольтты ток көзі

Сурет 3.14 – Пиролиз әдісімен Co_3O_4 нанобөлшектерін синтездеуге арналған қондырғы

Аэрозоль – судың кішкентай бөлшектерінен тұратын тұман, ультрадыбыстық пьезо атомайзердің көмегімен алынған. Аэрозоль тұманы 300-500 ^{o}C дейін қыздырылған тік құбырлы пешке ауа ағынымен тасымалданады, ағынның жылдамдығы шамамен 1 л/мин. Пештің ыстық аймағында қалыптасқан кобальт оксидінің бөлшектері газ ағынымен электростатикалық сүзгіге қарай өтеді. Су буларының конденсациясын алын-алу үшін сүзгідегі температура 150-200°C сақталады. Синтезделген ұнтақ сүзгінің электродына шөгіп, сол жерден жиналады. Су буы сірке қышқылымен бірге реактордан шығарылып, су тұзағына түскен.

3.4.2 Co_3O_4 наноұнтақтарын химиялық тұндыру әдісімен алу

Синтез үшін мынадай материалдар пайдаланылды: кобальт (II) ацетаты тетрагидраты ($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$), натрий ацетаты тригидраты ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), натрий гидроксиді (NaOH) және N -метил-2-пирролидон (NMP) Sigma Aldrich, Сент-Луис, АҚШ-тан алынды. Байланыстырушы PVDF Kynar PolyK, 2124 Old Gatesburg Rd, State College, PA, АҚШ-тан алынды. Milli-Q суы (18,2 МОм·см) Water Purification System AQUAMAX - Ultra 370 Series (YL Instrument Co., Аньян, Корея) I типті аса таза суды тазарту жүйесінің көмегімен алынды. Электродтарға арналған белсендірілген көмір Fuzhou Yihuan Carbon Co. (Фучжоу, Қытай) өндірушісінен алынды.



а) синтез барысы б) синтез соңы

Сурет 3.15 – Химиялық тұндыру әдісімен Co_3O_4 наноұнтақтарын алу процесі

Кобальт оксидінің Co_3O_4 нанобөлшектерін синтездеу үшін алдымен кобальт ацетаты (II) тетрагидраты (0,01 М) және натрий ацетаты (0,2 М) тригидратын 100 мл дистилденген суда ерітеді. Бөлек ыдыста 0,02 М NaOH 50 мл суда ерітіледі. Бөлме температурасында қарқынды араластыра отырып, дайын болған сілтінің ерітіндісін тұздың ерітіндісіне қосады. Синтез су моншасында жүргізілді (ішкі стақанда өсу ерітіндісі болды, ал сыртқы су

моншасында температурасы 3 сағаттан 6 сағатқа дейін сақталды), монша 90 ° С температураға дейін қыздырылып, магнитті арастырғышқа орналастырылды. Кейіннен су қосу арқылы реакцияны тоқтатып, бөлме температурасына дейін суытты. Пайда болған тұнбаларды центрифугалау жолымен дистилденген сумен бірнеше рет жуып, тазарған тұнбаны бейтарап pH-қа дейін жуып, сүзіп, кептіреді немесе келесі зерттеулер үшін этанолда сақтағауға болады. 3.15-суреттен реакцияның толықтай жүргенін көруге болады, себебі бастапқы өсу ерітіндісі күңгірт түсті, ал синтезден кейін фильтрат мөлдір болды. Синтезден соң бірден кобальт гидроксиді алынады, содан кейін ол кобальт оксидіне дейін тотықтандырылды. Ол үшін кептірілген ұнтақты 200, 350 және 600 ° С температурада ауада күйдіреді.

3.5 Кобальт Co бөлшектерімен легирленген АС белсендірілген көмірді – Co@AC композитін синтездеу.

Таза көміртекті материалдан симметриялы конденсатор жасауда оң электродтар мен теріс электродтар үшін потенциалды терезелердің әртүрлі болуы қиындық тудырады. Себебі бір материалдан жасалса да, ол екі электродтың меншікті сыйымдылықтары әртүрлі болады, сәйкесінше оларды жақын мәнге келтіру үшін массалары немесе ауданы бойынша оңтайландыру керек. Екі электроды бірдей симметриялы конденсатор жаппай өндіріске ыңғайлы болғандықтан, Co бөлшектерімен легирленген АС белсендірілген көмірді синтездеу жұмыстары жүргізілді. Алдымен Co бөлшектерімен легирленген аэрогель дайындалды. Кейін оны карбонизация, белсендіру арқылы белсендірілген көмір алынды.

3.5.1 Резорцин-формальдегидті аэрогелдер алу (RF)

RF-гелі катализатор ретінде натрий карбонатын пайдалана отырып, резорцин мен формальдегидті поликонденсаттау арқылы дайындалды. RF ерітінділерін алу үшін резорцин (R), формальдегид (F), натрий карбонаты (c) және деионизацияланған су (w) қолданылды. Кобальтпен легирленген аэрогель синтезінде қосымша кобальт ацетаты қолданылды.

Аталған реагенттердің молярлық қатынастары төменде көрсетілген:

R/c (Resorcinol/ catalyst) = 200

R/w (Resorcinol/Water) = 0.1 гр/мл

R/F (Resorcinol/ Formaldehyde) = 0.5 гр/мл

М.Мирзойан және басқа авторлардың [70, 71] зерттеулерінде полимерлік гельдердің құрамындағы резорцин/катализатордың (R/c) молярлық қатынасы 100, 200, 300, 400 және 500 арасында өзгеріп отырған. Ал белсендірілген көмірді дайындау үшін R/c оңтайлы арақатынасы 200 болды.

Синтез барысында 220 мл деионизацияланған суға 22 г резорцин және 0,106 г Na_2CO_3 қосылған. Ерітінді магнитті араластырғышпен 50 минут бойы 30 °С қыздыру пешінде араластырылды. Полимер еріген соң кобальт ацетатының әртүрлі мөлшері қосылды. Гомогенді ерітіндіге 32,4 мл формальдегид қосып, магниттік араластырғышта 30 ° С температурада тағы 50 минут ұстады. Гельдің

пайда болуы кезінде судың булануын алдын-алу үшін ерітінді герметикалық шыны ыдысқа құйылып, 30 ℃ пешке 24 сағатқа орналастырылды. Пештің температурасын 60 ºС дейін көтеріп, тағы да 48 сағат ұстап, 80 ºС дейін көтеріп, 72 сағат бойы қыздырылды.

3.1-кесте – Резорцин-формальдегидті аэрогелдер синтезіне арналған реагенттер және олардың саны

Co-Ac молярлық үлесі	1%	3%	5%	10%	30%	50%
Кобальт ацетаты (Co-Ac)	0.49816 г	1.49448г	2.4908г	4.9816 г	14. 9448 г	24.908 г
Резорцин полимері (R)	0.2 М = **22 г**					
Формальдегид (F)	F=R/0.5=0.2/0.5=0.4 М = 30*0.4 = 12 г 12/0.37 = **32.4 мл**					
Дист. су (W)	W=R/0.1=22/0.1=**220 мл**					
Катализатор Na_2CO_3 (C)	C = R/200=0.2/200=0.001 М=0.001*106 г = **0.106 г**					

Осылайша таза аэрогель (RF) және әртүрлі концентрациядағы кобальтпен легирленген аэрогельдер (Co- RF) синтезделді [124]. Гельдің түсі кобальт ацетатының мөлшеріне байланысты мөлдір және ашық түстен жартылай мөлдір қою қызыл түске дейін өзгерді (3.16-сурет).



0% CoAc 1% CoAc 3% CoAc 5% CoAc 10% CoAc 30% CoAc 50% CoAc

3.16-сурет – Co-RF-гельдерін синтездеудің алғашқы кезеңі: гомогенді ерітінділер дайындау



0% CoAc 1% CoAc 3% CoAc 5% CoAc 10% CoAc 30% CoAc 50% CoAc

Сурет 3.17 – Co-RF-гельдерінің синтезі: 30 °C температурада пеште 24 сағат қыздырғаннан кейінгі көрінісі



0% CoAc 1% CoAc 3% CoAc 5% CoAc 10% CoAc 30% CoAc 50% CoAc

Сурет 3.18 – Co-RF-гельдерінің синтезі: 80 °C температурада пеште 72 сағат қыздырғаннан кейінгі көрінісі

Дайын болған ерітінділерге ары қарай еріткішті ауыстыру, кептіру, карбонизация және белсендіру рәсімдері жүргізілді

Еріткішті ауыстыру. Алынған Co-RF-гидрогельдер бөлме температурасына дейін салқындатылып, бөтелкенің ішінде тұрған күйі диаметрі шамамен 10 мм бөліктерге бөлінеді. Сол ыдысқа шамамен 200 $см^3$ ацетон құйылады және бөтелкенің аузын жауып, оларды бөлме температурасында 3 күнге 150 айн/мин жылдамдықтағы шейкерге орналастырып, сол процедураны тағы 3 күн қайталайды. Еріткішті ауыстыру гель құрылымынан суды алып тастау және оны ацетонмен алмастыру үшін жүргізіледі, бұл ацетонның беттік керілуінің неғұрлым төмен болуынан кеуектердің шөгуін азайтуға мүмкіндік береді.



Сурет 3.19 – Еріткішті ауыстыру сатысы

Вакуумда кептіру. Гидрогель құрылымынан ацетонды толық жою үшін үлгілерді вакуумдық пеште 60 ºС температурада 10^{-1} мбар қысымда 3 күн кептіреді.

Қауіпсіздік мақсатында түнгі уақытта вакуумдық сорғының жұмысы тоқтатылатын. Сол кезде гельдер бөлме температурасында кеуіп кетпес үшін түнде пеш 40 ºС дейін салқындатылған. Гельден алынған акцетон буын жинау үшін еріткішке арналған қақпан пайдаланылды. Вакуумдық кептіруге арналған тәжірибелік қондырғы 3.20-суретте көрсетілген.



Сурет 3.20 – Вакуумдық кептіруге арналған пеш

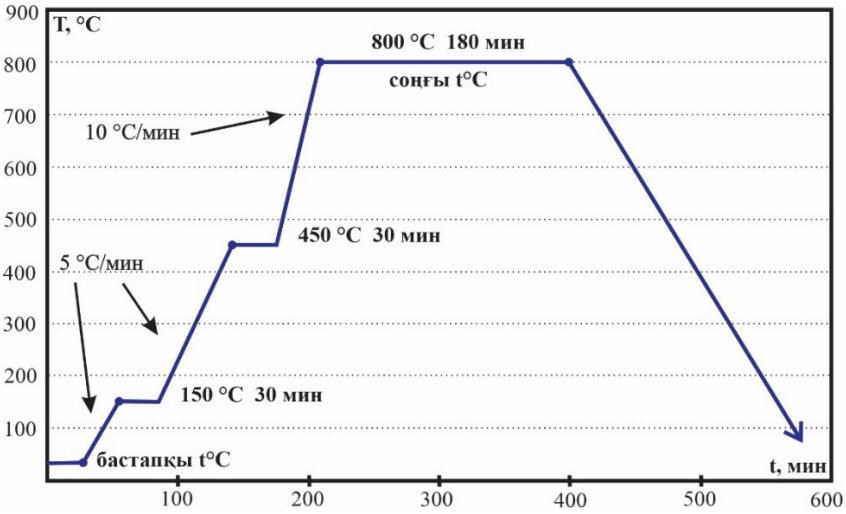
3.5.2 Көміртекті аэрогельдерді алу (Co-RFC) -карбонизация процесі

Көміртекті аэрогелдер алу үшін карбонизация процесі карболитті түтікті пеште әртүрлі дәрежедегі жану температурасының кең диапазонында

орындалды, карбонизация процесіне арналған қондырғы 3.21-суретте көрсетілген.



Сурет 3.21 – Карбонизация және белсендіру процестеріне арналған түтікті пеш



Сурет 3.22 – Карбонизация бағдарламасы

3 г кептірілген және жақсы ұсақталған гель үлгілерін керамикалық ыдысқа салып, қыздыру бағдарламасы басталар алдында бөлме температурасында 30 минут бойы 240 мл/мин жылдамдықпен аргон ағынымен үрлейді. Содан соң пешті 5 ºС/мин жылдамдықпен 150 ºС қыздырады және 30 минут бойы үлгіні осы температурада ұстайды. Одан кейін температураны 5 °С/мин жылдамдықпен 450 °С дейін көтеріп, 30 минут бойы ұстады. Үлгілер 10 °С/мин жылдамдықпен 800 °С карбонизацияның соңғы температурасына дейін қыздырылды және 3 сағатқа дейін ұстады. Көміртекті аэрогельдер түн бойы тұрақты аргон ағынында салқындатылды. Көміртегі аэрогелдерді өндіру үшін пайдаланылатын карбонизация бағдарламасы 3.22-суретте көрсетілген.

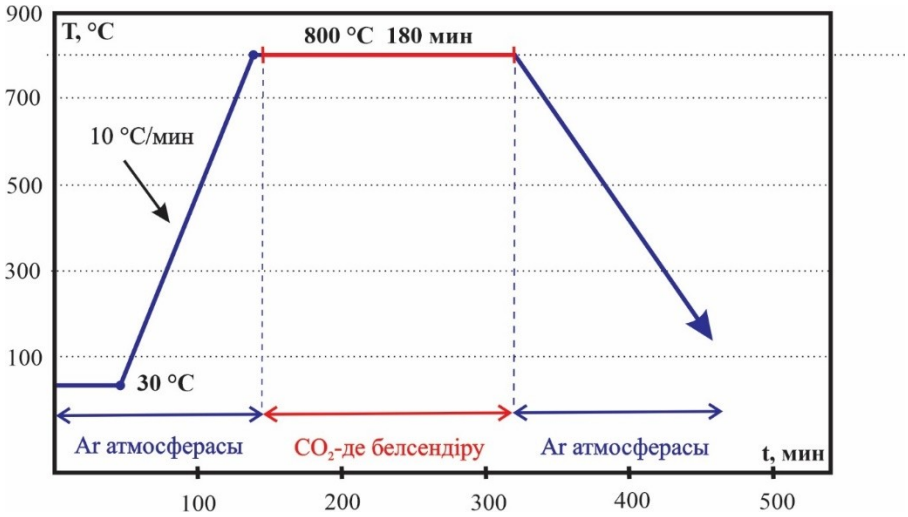


а б

Сурет 3.23 –Кобальт ацетатымен (30%) легирленген аэрогель суреті а) карбонизацияға дейін және б) кейін

3.5.3 Белсендірілген көмір аэрогельдерін алу (Co-RFCA) – белсендіру процесі

Белсендірілген көмір аэрогелді алу үшін көміртегі аэрогелінің үлгілері тұрақты CO_2 ағынында әртүрлі температурада ішінара тотықтандырылды. Белсендіру процесінің алдында керамикалық ыдыстағы көміртегі аэрогельдерін 3.21-суреттегі түтікті пешке орналастырып, 30 минут бойы 240 мл/мин жылдамдықтағы аргон ағынында ұсталынды. Үлгі аргонның тұрақты ағынында 10 ºС/мин жылдамдықпен тиісті 800°С температураға дейін қыздырылды. Белсендіру температурасына қол жеткізілгеннен кейін газ Ar-дан CO_2-ге ауыстырылды. Үлгі белсендірілгеннен кейін аргон атмосферасындағы бөлме температурасына дейін салқындатылған. Белсендірілген көмір аэрогелдерінің өндірісіне арналған толық бағдарлама 3.24-суретте көрсетілген.



Сурет 3.24 – Белсендіру бағдарламасы



Сурет 3.25 – Кобальт ацетатымен (30%) легирленген аэрогель суреті а) карбонизацияға дейін және б) карбонизациядан кейін в) белсендіруден кейін

3.5.4 Электрод дайындау технологиясы

Электрохимиялық өлшеулерге электродтарды дайындамас бұрын қолданатын белсендірілген көмір үлгілерін алдын-ала өте ұсақ ұнтақ алу үшін үгітеді. Негізгі компонент ретінде 85 мас.% белсендірілген көмір, өткізгіштікті күшейткіш ретінде және бос кеңістікті толтыру мақсатында 8 мас.% ацетилен күйесі араластырылады, ал қалған 7% байланыстырушы қоспа ретінде Kynar 2801 полимері қолданылды. Электрод компоненттеріне еріткіш ретінде 1,5 мл н-метил пирроллидонды қосып, магнитті араластырғышты пайдалана отырып, 50 айн/мин жылдамдықта 2 сағат бойы біртекті ерітінді түзілгенше араластырады. Дайын суспензия алдын-ала тазартылған, ауданы 1 $см^2$ никель торлы төсенішіне пипетка көмегімен отырғызылады. Электродты вакуумдық пеште 60 ° С температурада 3-6 сағат кептіреді және ~10^8 қысыммен тығыздайды. Электродтың таза массасын бастапқы төсеніштің массасы мен кепкен электродтың массаларының айырмасы арқылы анықтайды.

3.5.5 Ұяшық құрылымы

Никель торына құйылған бірдей белсендірілген көмір электродтарының жұбы ЭК ұяшығында катодты және анодты электродтар ретінде пайдаланылған. Фильтр қағазы электрохимиялық талдауға арналған сэндвич түріндегі суперконденсатордың симметриялы ұяшығын дайындау үшін диэлектрик ретінде пайдаланылды.

Сынақ камерасы корпусының орталық бөлігі тоттануға төзімді оқшаулағыш PTFE жасалған. Сынақ камерасындағы жоғарғы токалғыш көмір электродтарының зақымдануын болдырмайтын тот баспайтын болаттан жасалған поршеньмен басқарылады, өйткені ол тәуелсіз қозғалады. Болат поршень токалғыштар, электродтар және сыртқы пластиналар арасындағы жақсы байланысты қамтамасыз ету үшін қолмен тартылады.



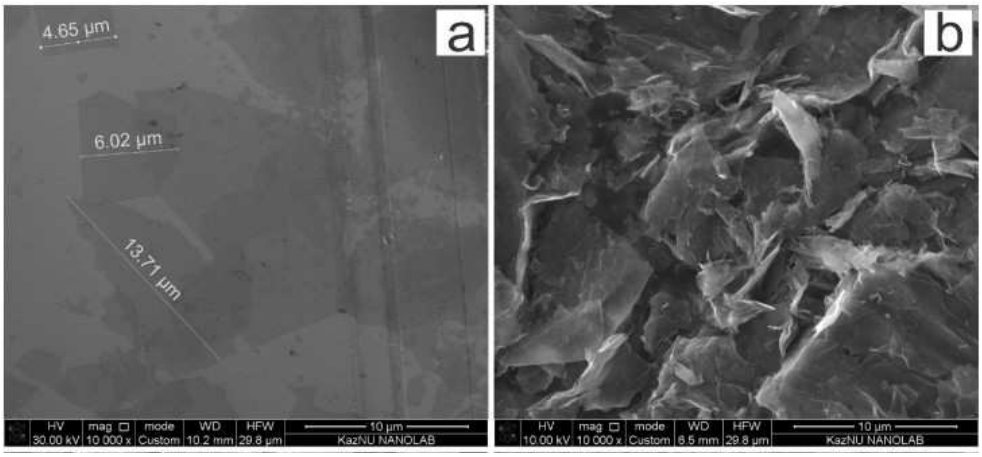
Сурет 3.26 – Сэндвич типті симметриялы конденсаторларға арналған Swagelok ұяшығы

Сепараторды электродтардың арасына енгізер алдында 3,5М KOH электролитінің ерітіндісімен дымқылдандырады. ЭК ұяшығын құрастырғаннан кейін электрохимиялық өлшеулерді жүргізу алдында екі электродтың кеуекті құрылымы арқылы электролит ерітіндісінің енуін қамтамасыз ету үшін 20 минутқа вакуумға орналастырады.

3.6 Белсендірілген көмір мен графен негізіндегі электродтар

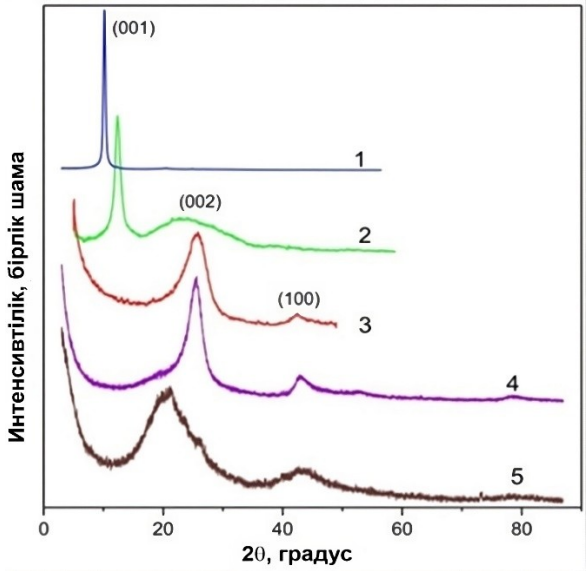
Электродтың тізбекті кедергісін азайту үшін белсендірілген көмірге (AC) өткізгіштігі одан жоғары болатын тотықсызданған графен оксиді қосылады. Бұл бөлімде тотықсызданған графен оксидінің (rGO) электрлік сыйымдылығына әсерін бақылау үшін электродтар rGO мен AC қоспасынан дайындалды.

Графен оксиді (GO) Хаммерстің модификацияланған әдісімен алынды [125]. Графен оксидін тотықсыздандыру 110 °C және 500 °C температура аралығында вакуумда күйдіру және УК сәулелендіру арқылы жүргізілді. Тотықсызданған графен оксидін (rGO) УК сәулелендіру жолымен алу үшін DRT400 сынап шамы пайдаланылды. Шам көлденең күйде жоғары жаққа бекітілген, оның астында 10 см қашықтықта үлгілерге арналған үстел орналасқан. GO тотықсыздануы MiniFlex Rigaku дифрактометрінің көмегімен XRD әдісімен және Keithley Instruments 6517B электрометрдің көмегімен GO қабаттарының электр кедергісін өлшеу әдісімен бақыланды. GO сулы суспензиясының жұқа қабатын 76x26 мм^2 шыны төсемдерге жағу және кейіннен кептіру арқылы ОГ жұқа қабаттары алынып отырды. Алынған қабаттар шыны төсеммен бірге келесі зерттеулерге қажетті өлшемге дейін кесілді. Белсендірілген көмір ретінде YEC-8A маркалы AC қолданылды, оның аналитикалық сипаттамалары 3.1-бөлімде көрсетілген. 3.27-суретте бастапқы GO графен оксидінің және тотықсызданған rGO графен оксидінің СЭМ суреттері көрсетілген.



Сурет 3.27 – Алынған а) шыны төсеніштегі GO қабықшасы және б) rGO үлгілерінің СЭМ суреттері

XRD талдау және электрлік өлшеу жүргізуге үлгіні дайындау үшін шыны төсеніштерге GO қабықшалары отырғызылды. Көлемі 100 мкл шамасындағы GO сулы эмульсиясын алдын-ала тазартылған, 1 $см^2$ өлшемдегі шыны төсенішке микропипеткамен тамызады. Эмульсия кепкеннен кейін қалыңдығы шамамен 5 мкм қабықша қалыптасады. Алынған GO рентгенограммасы (3.28-сурет, 1-қисық) графен жазықтықтары арасындағы қашықтығы үлкен екенін, Хаммерс әдісімен алынған графиттің тотығу дәрежесінің жоғары екенін көрсетеді. Вакуумда 110 ^oC (2-қисық) және 500 ^oC (3-қисық) температураларда күйдіру графен жазықтықтары арасындағы қашықтықтың азаюына, яғни GO тотықсызданuына алып келеді.

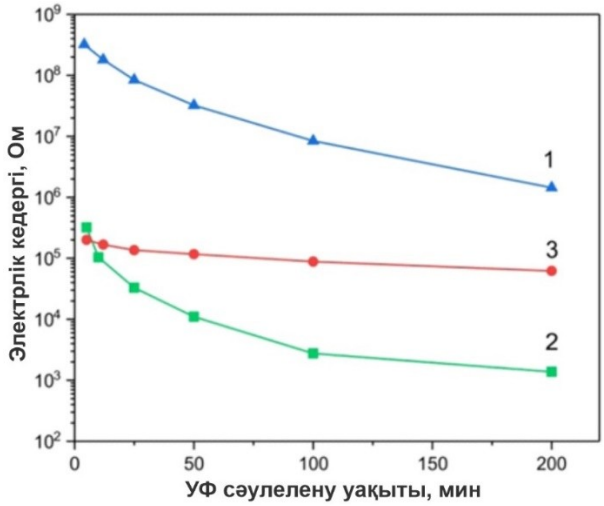


1) бастапқы GO, 2) GO 110^{o}C-та және 3) 500^{o}C -та вакуумда күйдірілгеннен кейін, 4) ацетилен күйесі, 5) АС

Сурет 3.28 – Алынған үлгілердің және қолданылған көміртекті маттериалдардың XRD сипаттамалары

Бастапқы GO үлгілері төсеніште берік диэлектрлік қабықша болып қалыптасатындықтан, 100-110 °C төмен температураларда қабықшаның электр кедергісін өлшеу арқылы GO-нің тотықсыздану процесін жоғары сезімталдықпен бақылауға және оңтайлы тотықсыздану режимдерін анықтауға болады. GO екі түрлі әдіспен тотықсыздандырылды: 1) вакуумдық күйдіру және 2) сынап лампасымен УК сәулелендіру. Қабықшалардың электр кедергісі екі зондты әдіспен анықталды.

Вакуумдық күйдіру ауада күйдіруге қарағанда анағұрлым тиімді екені анықталды. Мысалы, GO қабықшалары 110 °C ауада күйдірілгеннен кейін 60 минут бойы диэлектрлік болып қалды, ал дәл сондай температурада вакуумдық күйдірілгеннен кейін электр кедергісі $8x10^8$ Омға дейін төмендеді. Вакуумдық күйдіру уақытының ұлғаюы кедергінің одан әрі төмендеуіне әкелмегенін атап өту керек. Кедергінің азаюы тотықтырғыш радикалдар бөлігінің десорбциясын тудыратын термиялық өңдеудің әсерімен де, қабықшаның тығыздалуымен де байланысты деген қорытынды жасауға болады.



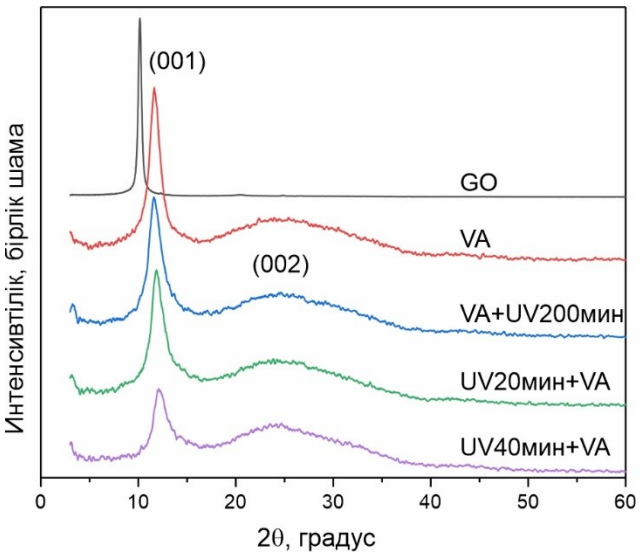
1 –вакуумда күйдіргеннен кейін УК сәулелендіру , 2 – УК сәулелендіргеннен кейін вакуумда күйдіру, 3 – қысқа мерзімді (5 минут) УК сәулелендіруден кейін вакуумда күйдіру және қайта УК сәулелендіру. Барлық кезеңдегі вакуумда күйдіру температурасы 110 °C.

Сурет 3.29 – УК сәулелендіру уақытына байланысты GO қабаттарының электр кедергісінің өзгеруі

GO-ін тотықсыздандырудың екінші әдісі – УК жарығымен сәулелендіру. 3.29-суретте 110 °C температурада 60 минут вакуумда күйдіру және әртүрлі комбинацияда УК сәулелендіру әсерінің нәтижесі көрсетілген. 1-қисық алдымен 110 °C температурада вакуумда күйдірілген, содан кейін 200 минут бойы УК сәулеленуге ұшыраған үлгілердің кедергісіне сәйкес келеді.

УК сәулелену уақытының ұлғаюы электр кедергісінің үдемелі азаюына алып келетіні көрінеді. Егер күйдіру/сәулелендіру кезектілігін өзгертіп, яғни алдымен GO қабықшасын УК сәулелендіріп, содан кейін оны 110 °C температурада вакуумда күйдірсе, электр кедергісі шамамен 10^3 есе

төмендейтіні анықталды (3.29-сурет, 2-қисық). Алайда, егер УК сәулеленуді вакуумдық күйдіруден кейін жүргізсе, онда қабықшалардың электр кедергісі азаймайды (3.29-сурет, 3-қисық). Вакуумда өңдеу GO құрылымын тығыздайды, бұл графен оксидінен десорбцияланатын тотықтырғыш қосылыстардың шығуын қиындатады, сондықтан мұндай өңдеу rGO алудың соңғы кезеңінде қолданылуы тиіс деген қорытынды жасауға болады. rGO электр кедергісінің бастапқы GO-мен салыстырғанда бірнеше есе азаюына қарамастан, XRD деректері GO-ға қатысты rGO құрылымының шамалы, бірақ заңды өзгерістерін көрсетеді (3.30-сурет). GO-ндегі негізгі рефлекс (001) тотықсызданудан кейін үлкен бұрыштарға қарай ығысады және оның қарқындылығы төмендейді, ал (002) рефлекстің салыстырмалы қарқындылығы өседі.



GO – синтезделген GO, ВА – вакуумдық күйдіру, VA+UV200min – вакуумдық күйдіру және 200 мин УК сәулелендіру, UV20min+VA – 20 мин УК сәулелендіруден кейін вакуумдық күйдіру, UV40min+VA – 40 мин УК сәулелендіруден кейін вакуумдық күйдіру

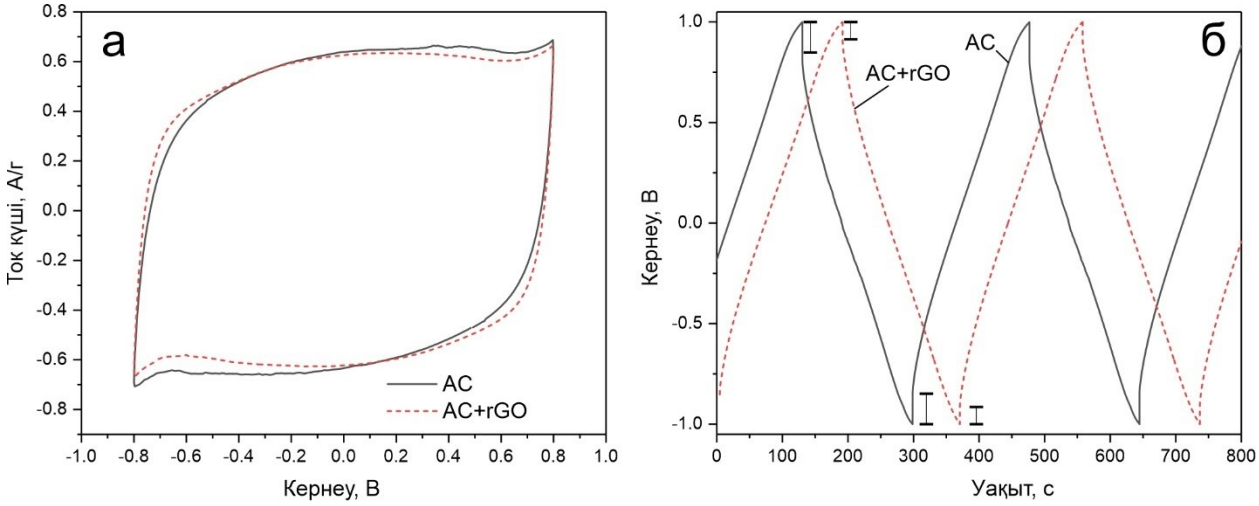
Сурет 3.30 – Графен оксидінің вакуумдық күйдіру мен УК сәулелендіруге байланысты XRD суреті

Электрлік қасиеттерін өлшеу үшін екі түрлі конденсаторлар дайындалды. Біріншісі графен оксиді қосылмаған, таза белсендірілген көмірден жасалған (АС конденсаторы), екіншісі тотықсызданған графен оксиді мен АС қоспасынан (АС+ rGO конденсаторы) тұрады. Электродқа арналған суспензия дайындау үшін компонеттердің осындай массалық қатынасы алынды: (АС+ rGO)/ PVDF/күйе = 85/7/8. Еріткіш сұйықтық ретінде ацетон, электролит ретінде 3.5 KOH, төсеніш ретінде никель торы қолданылды. Массалары бірдей екі электродтан конденсатор дайындалды, диэлектрик ретінде фильтр қағазы қолданылды. Конденсатор екі электродты электрохимиялық ұяшықта өлшенді.

3.31 (а) суретте конденсаторлардың циклдық вольтамперограммаларының (CV) қисықтары көрсетілген. Мұндағы негізгі қоспаның массалық қатынасы АС: rGO = 10:1. CV қисықтары 10 мВ/с өлшеу жылдамдығында жазылған. CV

қисықтарының пішіні тіктөртбұрышқа жақын, токтың тотығу-тотықсыздану шыңдары жоқ, бұл пайдаланылған материалдардың тазалығын көрсетеді. Суретте AC + Graphene конденсаторы үшін CV қисықтары AC конденсаторына қарағанда тікбұрышқа жақын пішінді. Яғни AC + Graphene конденсторының тізбекті кедергісі төменірек екенін дәлелдейді.

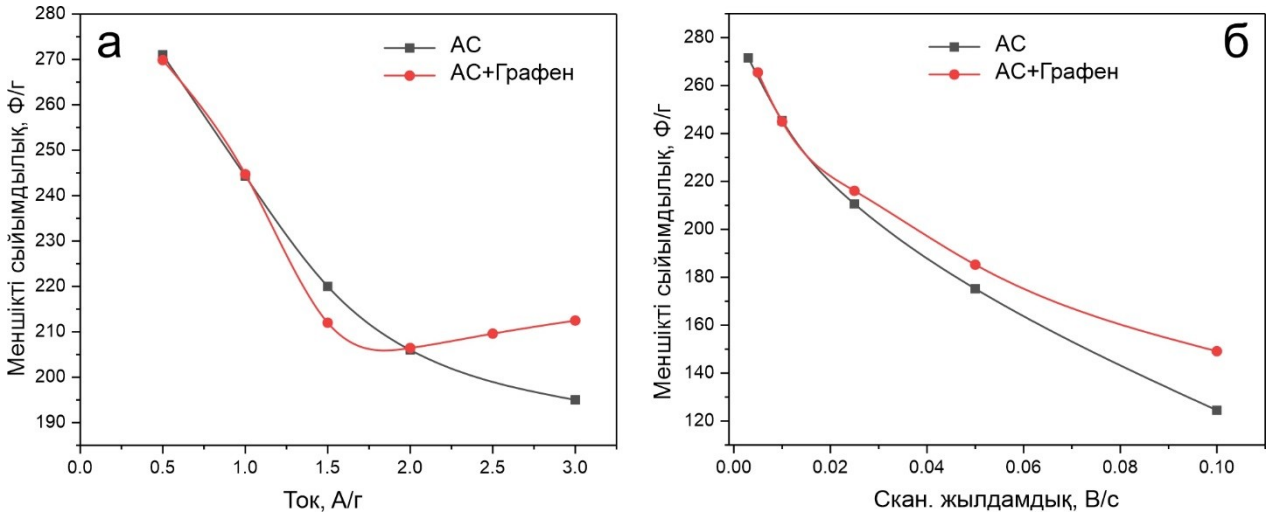
Гальваностатикалық заряд-разряд (GCD) нәтижелері 3.31 б-суретте көрсетілген, мұндағы ток 1 А/г тең. Суреттен AC + rGO және AC конденсаторларының сыйымдылығы жақын екені байқалады. Алайда AC + rGO конденсаторының тізбекті кедергісі AC конденсаторымен салыстырғанда аз, себебі токтың бағыты ауысқанда кернеудің секіру мәні бірінші конденсаторда азырақ және кедергілері сәйкесінше 6 Ом және 10 Омға тең.



Сурет 3.31 – AC және AC+rGO конденсаторларының а) вольтамперлік және б) гальваностатикалық заряд-разряд (1А/г ток үшін) сипаттамалары

3.32-суретте Меншікті сыйымдылықтың GCD әдісінде токтың өзгерісіне (3.32 а-сурет) және CV әдісінде сканерлеу жылдамдығына (3.32 б-сурет) тәуелділік графиктері көрсетілген. Электродқа графенді қосу CV қисықтарынан жоғары сканерлеу жылдамдықтарында және GCD қисығынан жоғары токтарда сыйымдылықтың азаюын баяулататынын көруге болады. Осылайша, электрод құрамында графеннің болуы жоғары токтар облысында, яғни суперконденсаторлардың жұмыс кеңістігінде материалдың электрлік сипаттамаларды жақсартады.

Электродтардың массасы ұлғайған сайын көміртегі конденсаторларының меншікті сыйымдылығы төмендейді және бұл елеулі техникалық проблема болып табылады. Массалары 10-100 мг конденсаторлар үшін аз сканерлеу жылдамдықтарында CV өлшеуде сыйымдылықтары бірдей болады да, ал сканерлеу жылдамдығын арттырғанда массасы үлкен конденсаторлардың жылдамдығы бірден азайып кетеді.



Сурет 3.32 – а) GCD және б) CV әдістерімен өлшенген конденсатордың сыйымдылығы

Осылайша, меншікті сыйымдылықтың азаюы көміртегі қабаты қалыңдығының өсуімен және тиісінше қабаттың электр кедергісінің өсуімен байланысты. Тізбекті электр кедергісі конденсатордың қуатын да шектейді. Электродтағы метал төсеніштен (ток жинағыш) алыс қабаттардың сыйымдылыққа қосар үлес төмендейді және заряд-разрядқа ұзағырақ уақыт талап етіледі, яғни суперконденсаторлардың негізгі артықшылықтары - жоғары қуат мәні азаяды. АС және rGO қоспасынан электрод жасау электр кедергісінің төмендеуіне ықпал етеді және конденсаторлардың токтық сипаттамаларын жақсартады.

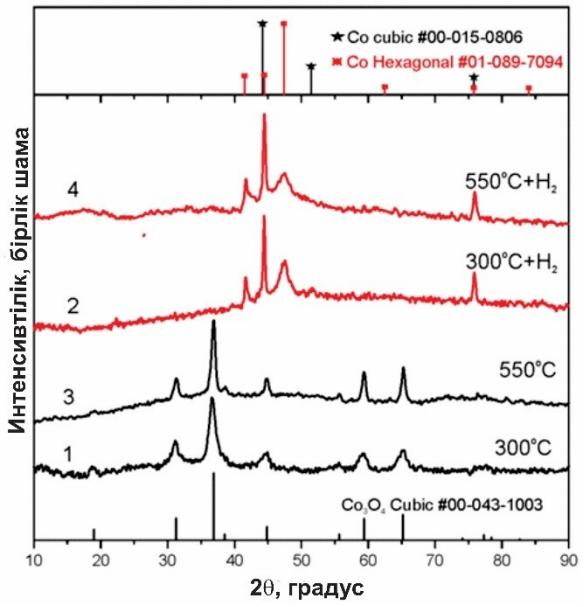
4 КОБАЛЬТ ОКСИДІ НЕГІЗІНДЕГІ ЭЛЕКТРОДТАРДЫҢ ПСЕВДОСЫЙЫМДЫЛЫҒЫН АРТТЫРУ

Осы тарауда суперконденсаторлардың электродтарын жасауға арналған синтезделген кобальт оксидінің бөлшектерінің үлгілерін зерттеу нәтижелері ұсынылған. Алынған кобальт оксиді бөлшектерінің морфологиясы мен құрылымдық сипаттамалары көрсетілген. Сондай-ақ циклдық вольтамперометрия, импеданстық спектроскопия және гальваностатикалық заряд-разряд әдістерін пайдалана отырып, синтезделген кобальт оксиді мен тотықсызданған кобальт оксиді үлгілерінен жасалған электродтардың электрохимиялық сипаттамаларын салыстыру нәтижелері көрсетілген.

4.1 Кобальт оксидінің құрылымдық ерекшеліктері

4.1.1 Пиролиз әдісімен алынған Co_3O_4 бөлшектері

Синтезделген кобальт оксидін сутегі ағынында термиялық тотықсыздандыру жолымен кобальттың нанобөлшектері (Re-Co_3O_4) алынды. Тотықсыздандыру 200-300 °C температура аралығында сутегі ағынында кварц пешінде жүргізілді, үлгілер 2 сағат өңделгеннен кейін сутегі ағынында бөлме температурасына дейін салқындатылды.

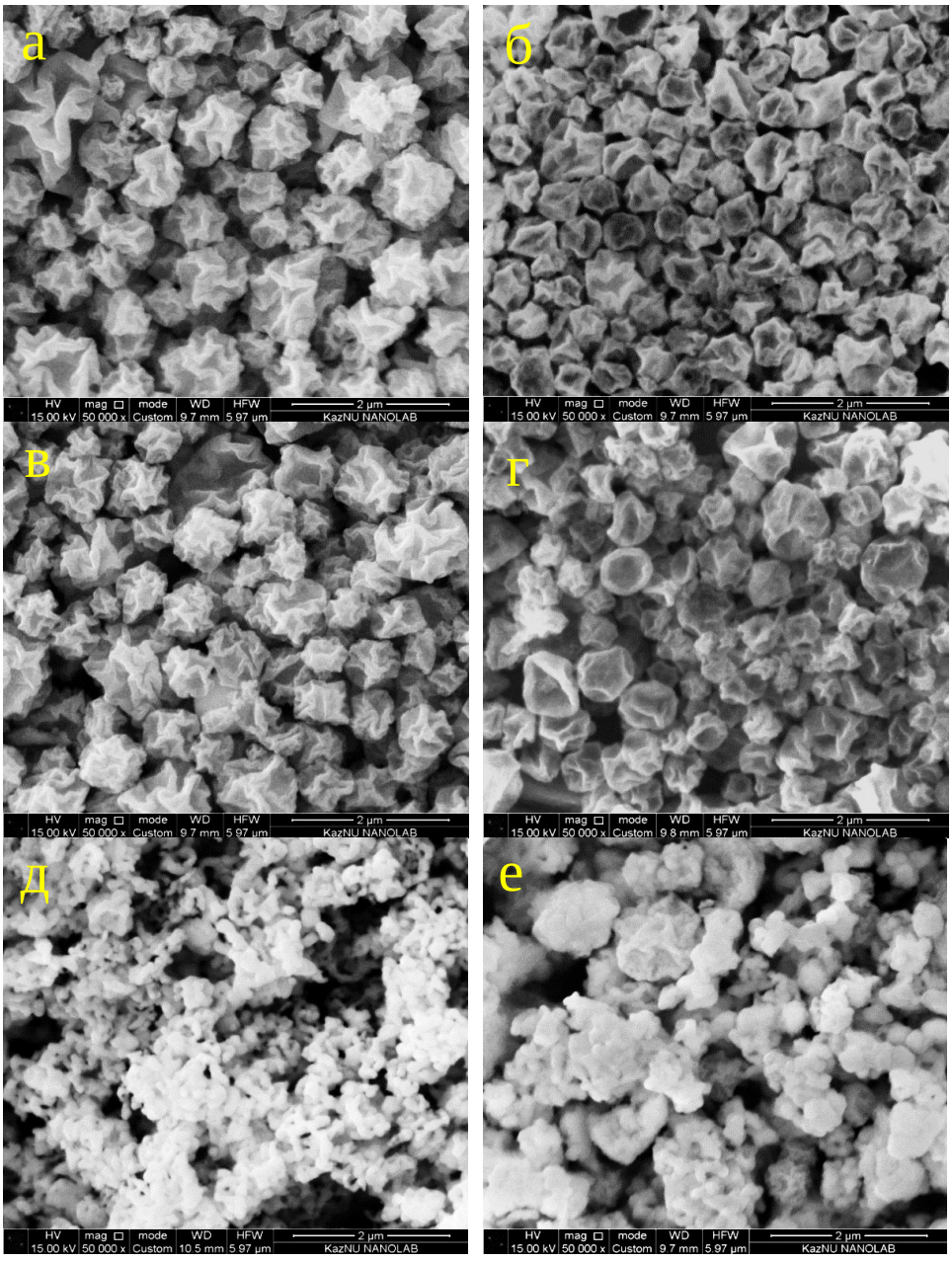


300 °C (1) және 550°C (3) температурада синтезделген Co_3O_4
300 °C (2) және 550°C (4) синтезден кейін тотықсызданған үлгілер

Сурет 4.1 – Пиролиз әдісімен алынған Co_3O_4 үлгілерінің XRD сипаттамалары

T_{syn}=300 °C және 550 °C температураларда синтезделген және тотықсызданған үлгілердің XRD нәтижелері 4.1-суретте көрсетілген. Бастапқы үлгілерде (1,3-қисықтар) кубтық Co_3O_4 рефлекстері (JCPDS No-00-043-1003) ғана байқалады. Синтезделген материал кеуекті микробөлшектерден тұрады

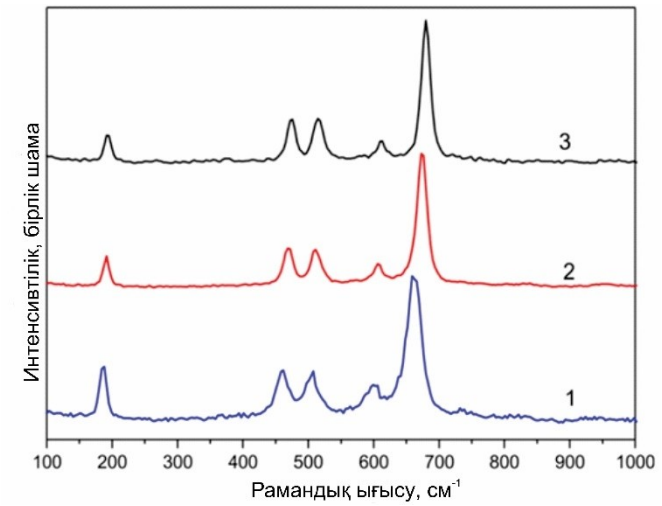
(4.2-сурет), ал бөлшектер біріккен нанокристаллиттерден құралған. Вильямсон-Холл әдісі [126] негізінде MiniFlex Rigaku дифрактометрінің өңдеу бағдарламасын пайдалана отырып, рентген деректері бойынша бағаланған кристаллиттердің орташа мөлшері T_{syn} = 300 ° C үшін 25 Å, T_{syn} = 550 ° C үшін 97 Å болды. Тотықсызданған үлгілер кобальттың кубтық және гексагоналды фазаларына сәйкес келеді.



(а) 0,12 М және (б) 0,06 М AcCo 500 °C-та синтез; 0,12 М AcCo (в) 500 °C және (г) 350 °C-та синтез; 0,06 М AcCo синтезделген үлгілер (д) 250 °C және (е) 300 °C температурада тотықсызданудан кейін

Сурет 4.2 – Пиролиз әдісімен алынған Co_3O_4 наноұнтақтарының бастапқы және H_2 -өңдеуден кейінгі СЭМ суреттері

Әртүрлі концентрациялардағы AcCo ерітінділерінің пиролизінен алынған Co_3O_4 бөлшектерінің СЭМ суреттері 4.2 а-г суреттерінде берілген. Синтезделген Co_3O_4 ұнтақтарының өлшемі бастапқы ерітіндінің концентрациясын арттырған сайын өседі, синтез температурасына тәуелділігі аз. 4.2 (д) және (е) суреттерінде 350 ° С-та синтезделген, кейін сутегі атмосферасында 250 ° С және 300 ° С-та 1 сағат бойы тотықсызданған үлгілердің морфологиясы көрсетілген. Үлгілер кластер тәріздес, ал тотықсыздану температурасы артқан сайын бөлшектердің іріленуі және олардың жабысуы орын алады. Ал бұл өз кезегінде үлгілердің меншікті беткі ауданының азаюына алып келеді.



Сурет 4.3 – Әртүрлі температурада синтезделген Co_3O_4 үлгілерінің раман спектрлері: 1 –250°С, 2 - 350°С, 3 - 500°С

Кесте 4.1 – Кобальт оксидінің белгілі раман жолақтарына қатысты әртүрлі температурада синтезделген Co_3O_4 үлгілерінің ығысуы [128]

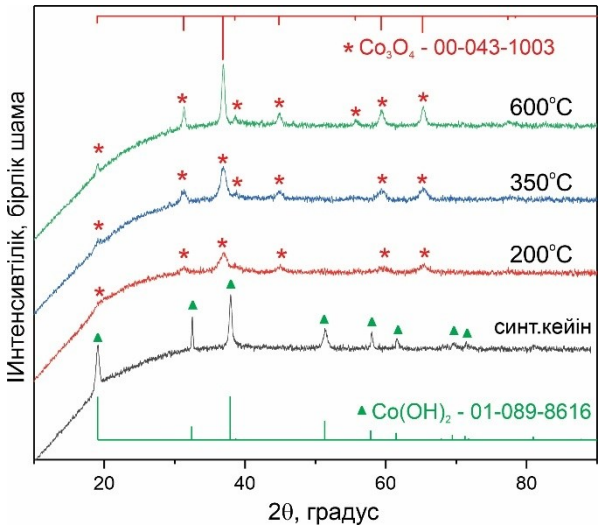
Әдеби дерек [167]	197	485	523	624	693
T_{syn} =500°С	193	475	519	612	680
T_{syn} =350°С	191	469	511	606	675
T_{syn} =250°С	184	462	508	596	659

Әртүрлі температурада синтезделген Co_3O_4 үлгілерінің раман спектрлері 4.3-суретте берілген. 193,3, 474,6, 518,9, 611,7 және 679,8 $см^{-1}$ аумағындағы Раман жолақтары сәйкесінше 3F2g, Eg, 2F2g, 1F2g және A1g кобальт оксидінің белсенді раман модаларына тиесілі [127]. Бөлме температурасындағы Co_3O_4-ің ығыспаған раман шыңдары 197, 485, 523, 624 және 693 $см^{-1}$ аумақтарында орналасады [128]. Негізгі жолақтардың жиіліктердің қызыл шекарасына қарай ығысуы барлық үлгілерде байқалады және ол кобальт оксиді нанобөлшектеріне тән болып табылады [129]. Осылайша, синтез температурасының төмендеуі

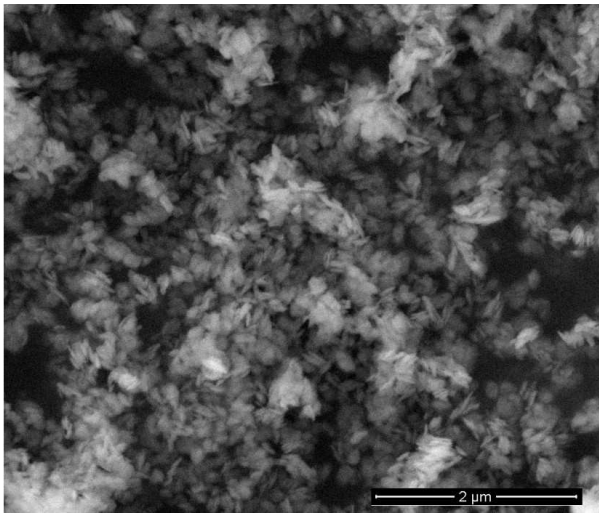
раман жолақтарының енін арттырады, бұл кристаллиттер өлшемінің азаюын көрсетеді және XRD нәтижелерімен үйлеседі.

4.1.2 Химиялық тұндыру әдісімен алынған Co_3O_4 бөлшектері

4.4-суретте үлгінің бірден синтезден кейін, сондай-ақ 200, 350 және 600 °C температурада ауада өңделгеннен кейінгі XRD суреті көрсетілген. Синтезден кейінгі үлгінің дифракциялық шыңдары $Co(OH)_2$ (JCPDS card No.01-089-8616) құрылымына, ал күйдірілген үлгілер Co_3O_4 (JCPDS card No. 00-043-1003) құрылымына сәйкес келеді. Co_3O_4 кристаллиттерінің өлшемдері Шеррер формуласы бойынша 200, 350 және 600 ° С температурада күйдірілген үлгілер үшін сәйкесінше 6, 8 және 17 нм болды. Бұл нанокристалдар пластиналы кеуекті бөлшектерге біріктіріледі және олардың пішіні 200 ° С-да күйдірілгеннен кейін өзгермейді (4.5-сурет).

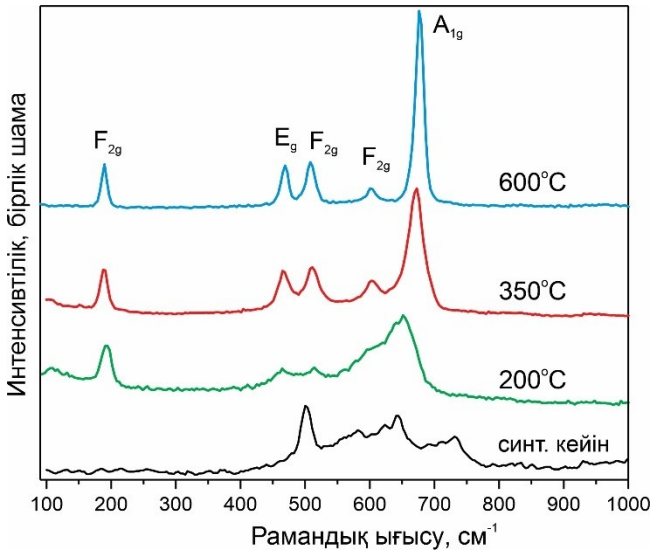


Сурет 4.4– Синтезден кейінгі $Co(OH)_2$ және ауада 200, 350 и 600 °C-та күйдіргеннен кейінгі Co_3O_4 үлгілердің XRD суреті.



Сурет 4.5 – Co_3O_4 наноұнтақтарының СЭМ бейнесі

Co_3O_4 нанобөлшектерінің комбинациялық шашырау спектрлері (4.6-сурет) төмен қоздыру қуатында (0,035-0,122 мВт) өлшенді. Синтезден кейін алынған үлгінің комбинациялық шашырау спектрін (4.6-сурет, 1-спектр) $Co(OH)_2$ нанобөлшектеріне жатқызуға болады [130]. 200 ° С температурада күйдірілген үлгі Co_3O_4 құрылымына жатқызуға болатын нашар қалыптасқан спектр болып табылады, спектрдің кең сызықтығы үлгінің нано өлшемде болуы әсерінен. Co_3O_4 шпинеліне толық сәйкес келетін Раман спектрлері 350 және 600 ° С температурада күйдіргеннен кейін байқалады [131,132].



Сурет 4.6 – синтезден кейін 200, 350 және 600 °С температурада ауада күйдірілген Co_3O_4 бөлшектерінің комбинациялық шашырау спектрлері

4.2 Co_3O_4 және тотықсыздандырылған Re-Co_3O_4 электродтарының электрохимиялық қасиеттері

Бұл бөлімде тотықсыздандырудың электродтың сыйымдылығына әсерін салыстыру үшін екі түрлі жолмен H_2-өңдеу жүргізілді. 1-ші бөлімде синтезделген кобальт оксиді бөлшектерін H_2-өңдеп, олардан электрод дайындалды. Ал екінші бөлімде тотықсыздандырылмаған кобальт оксиді бөлшектерінен электрод жасап, сол электродтар H_2-өңделді.

4.2.1 Co_3O_4 бөлшектерін H_2-өңдеу

Тотықсыздандырудың электродтың сыйымдылығына әсерін салыстыру үшін екі түрлі электродтар жасалды. Яғни негізгі компонент ретінде электродтардың бір бөлігіне пиролиз әдісімен алынған Co_3O_4 бөлшектері, ал екінші бөлігі осы бөлшектердің тотықсыздандырылған үлгісі – Re-Co_3O_4 ұнтақтары қосылды. Электродқа арналған суспензия дайындау үшін компонеттердің осындай массалық қатынасы алынды: (Co_3O_4 немесе Re-Co_3O_4)/ PVDF/күйе = 85/7/8. Электродтарды дайындау әдісі 3.5.4.-бөлімде берілген. Никель торына отырғызылған дайын электродтарды 3,5 М KOH электролитінде 3-электродты схемада 3 түрлі әдіспен өлшенді: циклдық вольтамперметрия

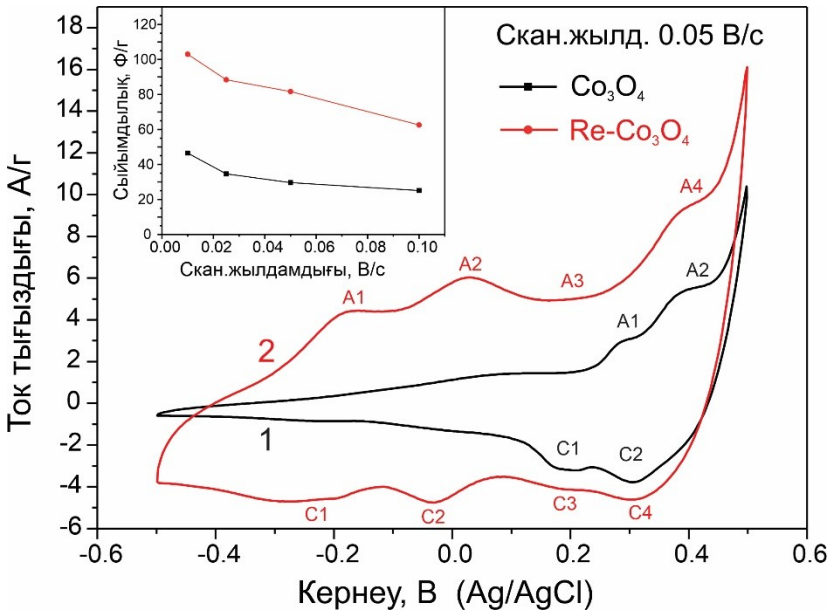
(CV), электрохимиялық импеданс спектроскопиясы (EIS) және гальваностатикалық заряд-разряд (GCD).

Co_3O_4 және Re-C_3O_4 электродтарының 54 мВ/с жылдамдықта өлшенген CV қисықтары 4.7-суретте көрсетілген. Co_3O_4 үлгіден 0,2–0,4 В потенциалдар аралығында 2 анодтық (А1 және А2) және оларға сәйкес 2 катодтық (С1 және С2) шыңдарды байқауға болады (қара түсті гистерезис). А1 С1 және А2 С2 шыңдары сәйкесінше $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ және $Co^{3+} \rightarrow Co^{4+}$ қайтымды тотығу-тотықсыздану ауысуларына тән болуы мүмкін. Бұл тотығу-тотықсыздану жұптары электролиттегі Co_3O_4 электродында жүретін мынадай тотығу-тотықсыздану реакцияларымен сипатталады [133]:

$$Co_3O_4 + H_2O + OH^- \leftrightarrow 3\ CoOOH^- + e^- \quad (6.1)$$

$$CoOOH + OH^- \leftrightarrow CoO_2 + H_2O + e^- \quad (6.2)$$

Кобальт оксидінің циклдық вольтамперограммасында мұндай тотығу-тотықсыздану жұптарының болуы қалыпты және басқа жарияланған жұмыстардың деректерімен сәйкес келеді [134-137].



Сурет 4.7 – Co_3O_4 және Re-C_3O_4 электродтарының 54 мВ/с жылдамдықта өлшенген циклдық вольтамперограммасы. Қосымша суретте меншікті сыйымдылықтың өлшеу жылдамдығына тәуелділігі көрсетілген

Кобальт оксидінің үлгілерін H_2-тотықсыздандыру олардың электрохимиялық қасиеттерінің едәуір өзгеруіне ықпал етеді. 4.7-суретте көрсетілгендей Re-C_3O_4 үлгілерінде қосымша 2 анодты және сәйкесінше 2 катодты шыңдар пайда болған.

Сілтілі ортада кобальттың тотығу дәрежесінің бірқатары тұрақты, сондықтан Co (II) кобальт оксиді/гидроксидінің Co $(OH)_2$, CoO, Co(II,III)–Co_3O_4;

Co(III)–Co_2O_3 и $Co(OH)_3$; Co (IV) -CoO_2 сияқты көптеген түрлері металл кобальттың бетінде пайда болып, әртүрлі электрохимиялық процестерге қатысуы мүмкін және бұл бірқатар зерттеулермен расталған [138-140]. Демек, металл кобальттың бетінде оксидті және гидроксидті қосылыстардың пайда болуы тотығу-тотықсыздану реакцияларының кең спектрін қамтамасыз етеді және Re-Co_3O_4 электродының электрохимиялық белсенділігін арттырады. Re-Co_3O_4 үлгіде тотығу-тотықсыздану реакцияларының көп болуына байланысты CV-қисықтарда тотығу-тотықсыздану шыңдарының кең спектрі байқалады, яғни тотықсызданған Re-Co_3O_4 электродының сыйымдылығы бастапқы Co_3O_4 электродына қарағанда әлдеқайда жоғары болады. Жоғары потенциалды шыңдар (~0,2-0,4 В) оксидті фазаның, ал төмен потенциалды шыңдар (-0,2 В-тан бастап) гидроксидті фазалар спектрлеріне сәйкес келеді. Бастапқы үлгіде (Co_3O_4) төмен потенциалды шыңдар өте аз қарқындылыққа ие, себебі үлгі кобальт оксидінің қалың қабатынан тұрады және оның құрамында гидроксидті қосылыстар аз. H_2 атмосферасында тотықсыздандырғаннан кейін барлық оксидтер металға айналады және жоғары дисперсті өткізгіш электрод түзіледі. Содан соң электролитте in situ тотығу кезінде, оттегі тапшылығы мен сутегінің болуы байқалатындықтан, металл бетінде оксид пен гидроксид қоспасынан тұратын жұқа қабат түзіледі. Сондықтан гидроксидті қайта зарядтаудың қосымша процестері электродтың сыйымдылығына елеулі үлес қосады және мүмкін болатын тотығу-тотықсыздану реакцияларының ауқымын кеңейтеді. Бұл қабаттың өте жұқа болуы және оның барлығы тотығу-тотықсыздану процесіне қатысуы маңызды артықшылық болып табылады.

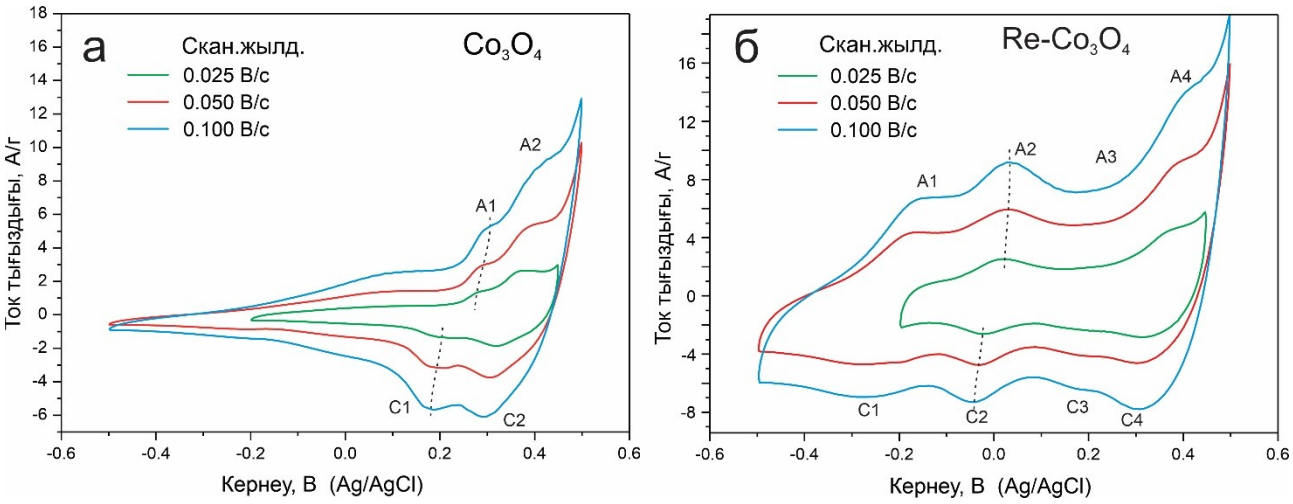
Чу және басқа авторлар [141] мұндай тотығу-тотықсыздану шыңдарын келесі Фарадей реакцияларымен түсіндірді:

$$Co(OH)_2 \rightleftharpoons CoOOH + H^+ + e^- \quad (6.3)$$

$$CoOOH \rightleftharpoons CoO_2 + H^+ + e^- \quad (6.4)$$

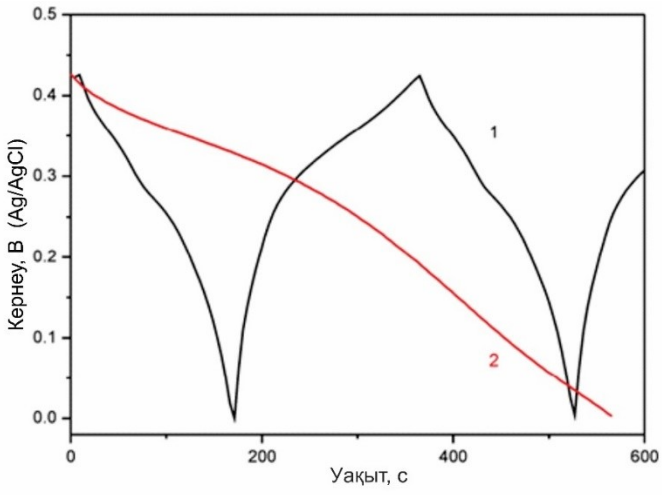
4.7-суретте көрсетілгендей, Re-Co_3O_4 электродының CV қисықтарындағы тотығу-тотықсыздану жұптары Co_3O_4 электродымен салыстырғанда неғұрлым төмен кернеулерге қарай жылжиды, себебі $Co(OH)_2$ түзілуінің нәтижесінде деп болжауға болады.

CV қисықтарындағы ең жоғары токты $i = av^b$ өлшеу жылдамдығының функциясы ретінде көрсетуге болатыны белгілі, мұндағы b=0,5 диффузиялық-бақыланатын тотығу-тотықсыздану реакциялы батарея материалына сәйкес келеді, b=1 сыйымдылық токқа сәйкес келеді [142]. Co_3O_4 үлгідегі A1–C1 және Re-Co_3O_4 үлгідегі A2–C2 шыңдарына сәйкес токтың өлшеу жылдамдығына тәуелділігі туралы деректер (4.8-сурет) b параметрін бағалауға мүмкіндік береді. Екі жағдайда да b шамасы 0,9-1,0 шегінде болады, бұл өлшеу жылдамдығы 0,025 В/с-тан жоғары болған жағдайда сыйымдылық токтарының басым болуын растайды.



Сурет 4.8 – Co_3O_4 (а) және Re-Co_3O_4 (б) үлгілерінің циклды вольтамперограммасы (CV)

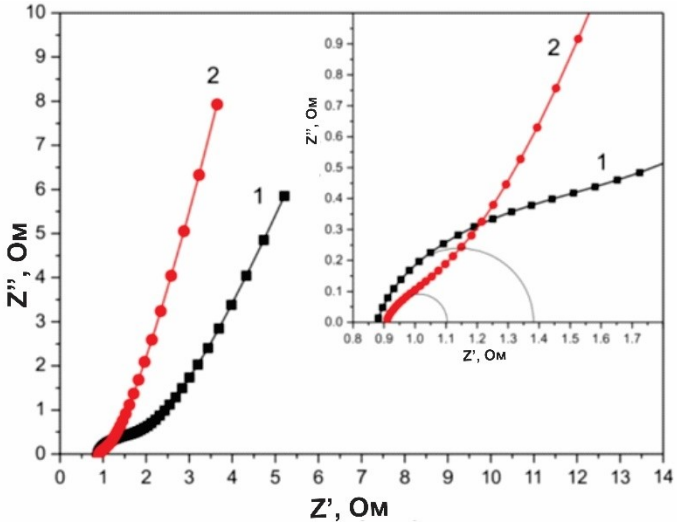
Сондай-ақ беттік псевдосыйымдылық CV қисығындағы заряд/разряд шыңдары арасындағы кернеудің аздаған айырмашылығымен сипатталатыны белгілі. 4.8-суретте Co_3O_4 үлгінің тотығу және тотықсыздану шыңдары A1-C1 арасындағы кернеулер айырмасы 0,025, 0,050 және 0,100 В/с өлшеу жылдамдықтары кезінде сәйкесінше 0,078, 0,103 және 0,125 В құрайтыны көрінеді. Ал бастапқы үлгіде жоқ, Re-Co_3O_4 үлгісінде пайда болған жаңа тотығу-тотықсыздану A2-C2 шыңдары үшін (4.8 б-сурет), әлеуеттер айырмасы тиісінше 0,035, 0,061 және 0,082 В құрайды. Сондай-ақ өлшеу жылдамдығының ұлғаюымен A4-C4 шыңдары арасындағы кернеулер айырымы да A2-C2 шыңдарымен салыстырғанда баяу ұлғаяды (4.8 б-сурет). Бұл Re-Co_3O_4 үлгісінде тотығу-тотықсыздану реакцияларына жауапты орталықтар үлгінің бетіне жақын орналасқанын көрсетеді.



Сурет 4.9 – Co_3O_4 (1) және Re-Co_3O_4 (2) электродтарының гальваностатикалық заряд/разряд (GCD) қисықтары, қуат тығыздығы сәйкесінше 0.24 А/г және 0.38 А/г.

Re-Co_3O_4 үлгісінің сыйымдылық қасиеттері бастапқы үлгіден жоғары екенін қосымша GCD нәтижелері растайды (4.9-сурет). Электродтардың сыйымдылығы 2.13 формуласымен есептеледі. Re-Co_3O_4 үлгісі ток тығыздығы 0,38 А/г болғанда сыйымдылығы 60,2 мА·сағ/г немесе ~ 509,6 Ф/г көрсетеді, ал Co_3O_4 үлгісі ток тығыздығы 0,24 А/г болғанда 11,4 мА·сағ/г немесе ~ 91,3 Ф/г айтарлықтай аз сыйымдылыққа ие (4.8-сурет). Аталған үлгіде сыйымдылығы өте жоғары болмаса да, циклдау кезінде сыйымдылықтың тұрақтылығы өте жоғары.

Сондай-ақ Co_3O_4 және Re-Co_3O_4 электродтарын одан әрі салыстыру үшін 1-10^5 Гц жиілік диапазонында үлгілердің электрохимиялық импедансы өлшенді. Аталған үлгілер үшін Найквист графиктері жоғары жиілікті аумақта жарты шеңберден және төмен жиілікті қимада түзу сызыққа сәйкес келеді. Жартылай шеңбер зарядты тасымалдау кедергісіне (R_{ct}), ал түзу - иондардың электролиттен электродқа диффузиялану процесіне сәйкес келеді. Re-Co_3O_4 электродының Co_3O_4 үлгісіне қарағанда жарты шеңбер радиусы аз, бұл Re-Co_3O_4 электродының R_{ct} кедергісі төмен екенін білдіреді.



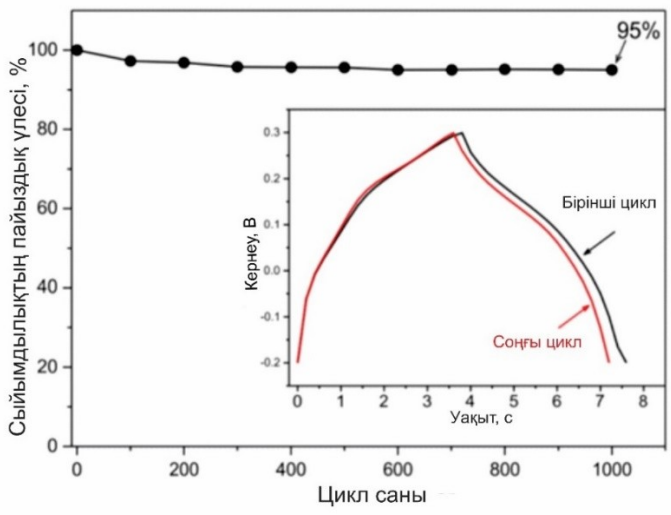
Сурет 4.10 – Co_3O_4 (1) және Re-Co_3O_4 (2) электродтары үшін Найквист графигі, жиілік аумағы 1–10^5 Гц. Қосымша суретте жоғары жиіліктегі Найквист графигі берілген

Жоғары жиілікті облыста Z’ осі бойынша импеданс спектрлерінің қиылысу нүктесі электролиттің иондық кедергісінің, электрод материалының ішкі кедергісінің және электрод/электролит бөлу шекарасындағы байланыс кедергінің комбинациясы болып табылатын электродтың эквивалентті тізбекті кедергісінің мәнін (R_s) береді. Co_3O_4 электродының сулануы Re-Co_3O_4 электродымен салыстырғанда жоғары екеніне қарамастан екі электродтың да R_s мәні шамалас (Re-Co_3O_4 үшін 0,90 Ом және Co_3O_4 үшін 0,87 Ом).

Төмен жиілікті аймақта Re-Co_3O_4 электродына сәйкес келетін түзудің көлбеу бұрышы Co_3O_4 электродына қарағанда едәуір жоғары, бұл электродтағы

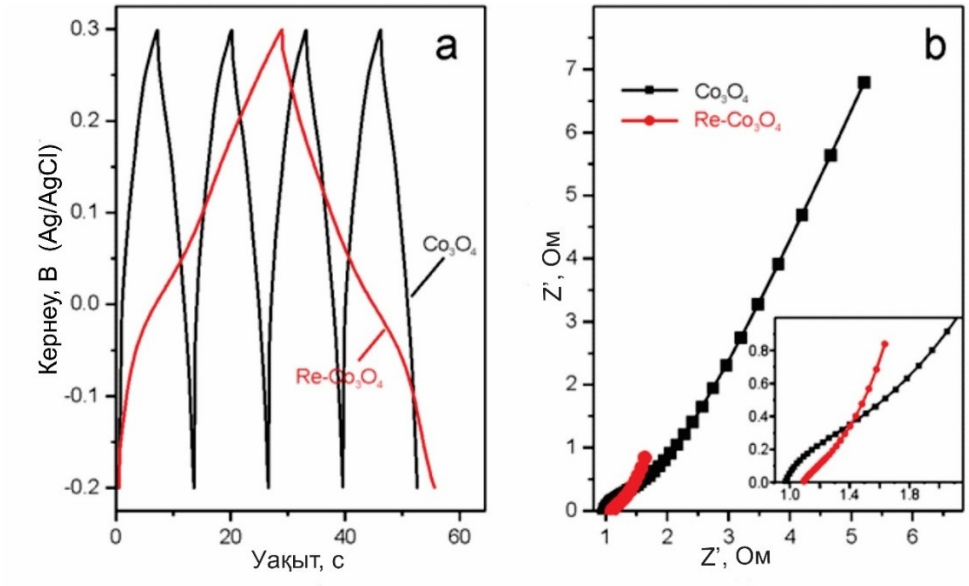
иондар диффузиясының кедергісі Re-Co_3O_4 үлгіде Co_3O_4 қарағанда төмен екенін көрсетеді. Бұл Re-Co_3O_4 үлгісінде зарядтың жинақталу процесі Co_3O_4 электродымен салыстырғанда сыйымды сипатқа ие екенін сипаттайды.

Конденсатордың циклдық тұрақтылығы оны практикада қолдану үшін маңызды параметр болып табылады. 4.11-суретте Re-Co_3O_4 электроды заряд/разрядының 1000 циклынан кейін токтың тығыздығы 12 А/г болғанда сыйымдылықтың 95% деңгейінде сақталатыны көрсетілген. Алғашқы ~ 300 цикл ішінде сыйымдылық шамамен 5% -ға төмендеп, содан кейін тұрақты болып қалғаны байқалады, бұл электродтың жақсы циклдық тұрақтылығын көрсетеді.



Сурет 4.11 – Re-Co_3O_4 электродының 12 А/г ток тығыздығындағы циклдық тұрақтылығы

Жоғарыда сипатталған тәжірибелерде Co_3O_4 ұнтақтары алдымен сутекте өңдеумен тотықсыздандырылды, содан кейін өңделген ұнтақтардан электродтар дайындалған болатын. Сонымен қатар Co_3O_4 ұнтағынан дайындалған электродтың электрохимиялық қасиеттерін сутегімен өңдегенге дейін және кейін зерттеу үшін қосымша тәжірибелер жүргізілді. 4.12 -суретте сутекте өңдегенге дейін және кейін Co_3O_4 электродының GCD және EIS қисықтары берілген. 4.12 а-суреттен көрініп тұрғандай, Co_3O_4 электродының сыйымдылығы сутегімен өңдегеннен кейін шамамен төрт есе ұлғаяды. 4.12 б-суретте заряд тасымалдау кедергісі R_{ct} едәуір азаяды, ал төмен жиіліктер аймағында EIS спектрінің түзуінің көлбеу бұрышы сутегінің тотықсыздануы нәтижесінде ұлғаяды. Бұл өңделгеннен кейінгі Re-Co_3O_4 электроды иондарының диффузия кедергісі мен сыйымдылық сипаттамаларының жақсарғанын көрсетеді [143].



Сурет 4.12 – Co_3O_4 электродының H_2-өңдеуге дейінгі және кейінгі ($Re\text{-}Co_3O_4$) (a) GCD қисықтары (2 А/г токта) және (b) Найквист графигі, қосымша суретте жоғары жиіліктегі Найквист графигі көрсетілген

CV, EIS және GCD өлшеу нәтижелері бастапқы Co_3O_4 үлгіге қарағанда тотықсыздандырылған $Re\text{-}Co_3O_4$ үлгісінің электрохимиялық зарядты сақтаудың едәуір жақсы сипаттамаларын қамтамасыз ететінін растайды. $Re\text{-}Co_3O_4$ үлгісінің бастапқы электродқа қарағанда сыйымдылығының артуын ондағы тотығу-тотықсыздану реакцияларының болуымен түсіндіруге болады. Ол реакциялар метал кобальт бөлшектерінің бетін қаптап тұрған, сутегінің тотықсыздануының нәтижесінде түзілген әртүрлі оксидті және гидроксидті қоспалардан тұратын жұқа субмикронды қабатта жүреді. Бұл қабат табиғи тотығу, сондай-ақ өлшеудің циклдық вольтамперометриясы кезінде анодтық тотығу есебінен де қалыптасады. Оксидті және гидроксидті қоспалардың болуы тотығу-тотықсыздану реакцияларының кең спектрін қамтамасыз етеді. Оксид/гидроксид қабатының шағын қалыңдығы иондар диффузиясының жоғары жылдамдығын қамтамасыз етеді.

4.2.2 Co_3O_4 бөлшектерінен жасалған электродтарды H_2-өңдеу

Алдыңғы бөлімнен байқағанымыздай, белсендірілмеген материалдан электрод жасап, сол дайын электродты өңдегенде электродтың сипаттамалары бұзылған жоқ және белсендірілген ұнтақтардағы сияқты меншікті сыйымдылығы да артты. Міне, осы нәтижелер төмендегі бөлімде кеңінен зерттелді. Бұл бөлімде химиялық тұндыру әдісімен алынған Co_3O_4 бөлшектерінен дайындалған электродтың H_2-өңдеуге дейінгі және кейінгі электрохимиялық қасиеттерінің нәтижелері көрсетілген.

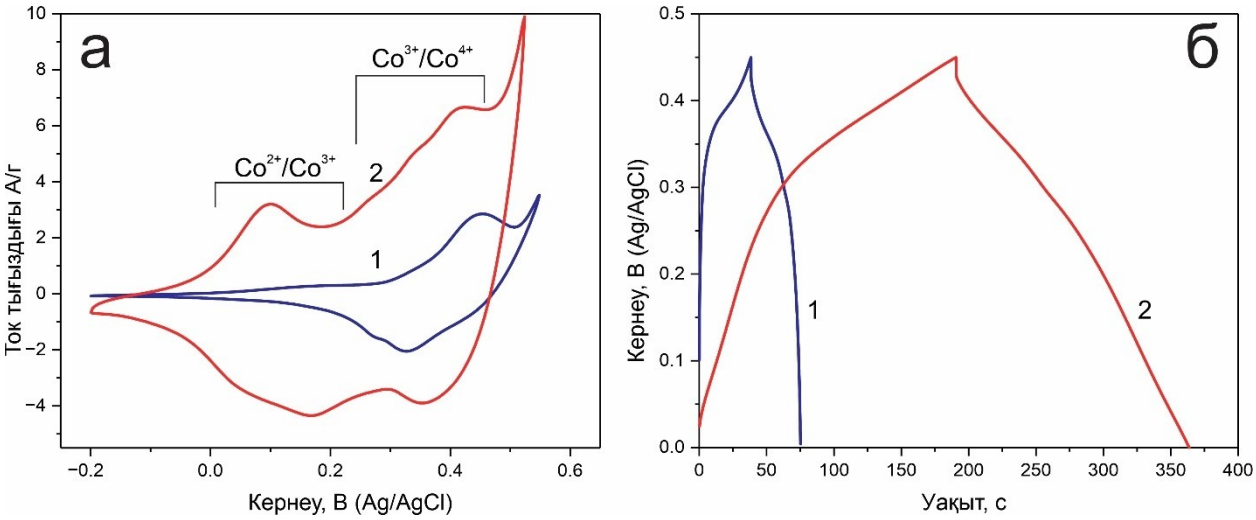
Конденсатор дайындау үшін оң электрод ретінде Co_3O_4 ұнтағы негізгі компонент, ал теріс электрод ретінде белсендірілген көмір (AC) қолданылды.

Co_3O_4 электродтарды дайындау үшін бастапқы, алдын ала күйдірілген ұнтақты 8% PVDF байланыстырушы ұнтағымен араластырып, ақық үккіште ұсақтайды. Содан кейін қоспаны шыны түтікке салып, 6 мл NMP қосып, ерітіндіні магнитті араластырғышпен мұқият араластырды. Белсендірілген көмірден электрод дайындау үшін АС ұнтағын 8:1:1 салмақтық қатынасында күйемен (СВ) және PVDF араластырып, оған NMP ерітіндісін қосады. Дайын болған пасталарды 1 $см^2$ және қалыңдығы 3 мм никель көбіктен жасалған төсеніштерге тамызады. Төсеніш ацетонда қайнатып, бірнеше секундқа 10%-ды азот қышқылына батыру арқылы тазартылады, кейіннен суда жуылады және кептіріледі. Төмен жүктемелі (<1 мг/$см^2$) электродтар дайындау үшін ерітіндінің қажетті мөлшерін алдын ала өлшенген төсенішіне тамызып, кейіннен 3 сағат бойы 60 ° С температурада вакуумдық пеште кептіреді. Жоғары жүктемелі үлгілерді алу үшін бұл операция қажетті мөлшерде қайталанды. Содан кейін алынған электрод нығыздалды және дайындалған электрод пен бастапқы төсеніштің массасының айырмашылығы бойынша белсенді материалдың массасын анықтайды.

H_2-өңдеудің кобальт оксидінен жасалған электродтардың электрохимиялық қасиеттеріне әсерін тексеру үшін кептірілген Co_3O_4 электродтарын тотықсыздандыру жұмыстары ж.ргізілді. Co_3O_4 электродтары ағыны 2 л/с болатын сутегі атмосферасында қыздыру жылдамдығы 4 град/мин кварцты түтікшелі пеште 275 °С температурада өңделді. Өңделген үлгі сутегі атмосферасында бөлме температурасына дейін салқындатылды. Содан кейін үлгілер 10 МПа қысымда нығыздалды.

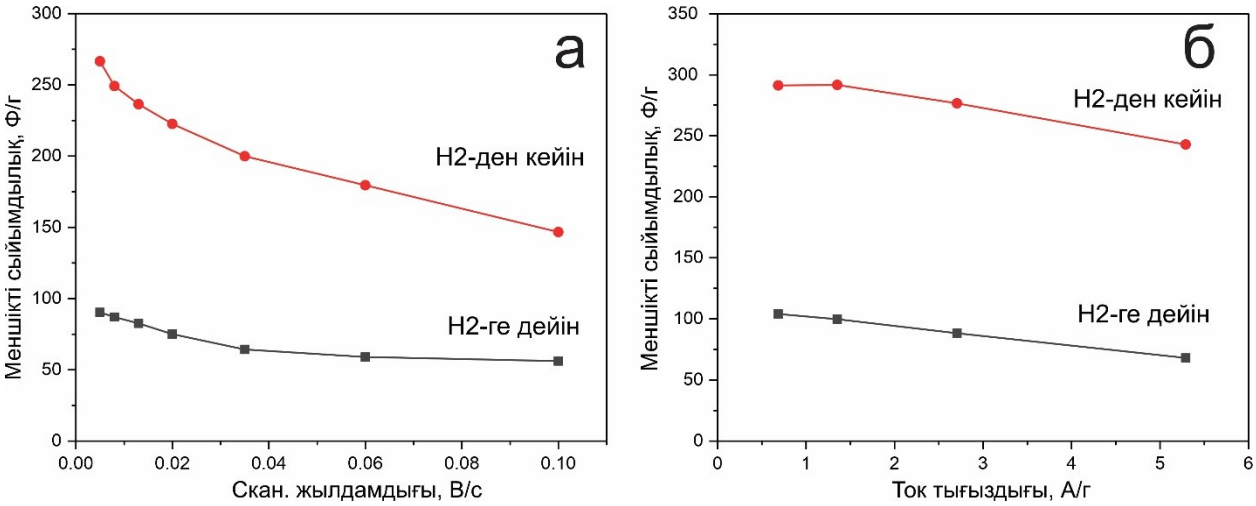
Co_3O_4 электродтарының H_2-өңдеуге (275 ° С-та 1 сағат) дейінгі және өңдеуден кейінгі циклдық вольтамперометрияның (CV) және гальваностатикалық заряд/разрядтың (GCD) сипаттамалары 4.13 суретте көрсетілген. Өңдеуге дейінгі бастапқы электродтардың CV қисықтары Co^{3+}/Co^{4+} негізгі редокс шыңын көрсетеді (4.13 а сурет, 1 қисық), соның әсерінен оның GCD қисықтары да сызықтық емес (4.13 б-сурет, 1-қисық). Өңдеуден кейінгі CV қисықтары керенудің кең аймағында үлкен токты көрсетеді, яғни H_2-өңдеу кезінде белсенді тотығу-тотықсыздану орталықтарының кең спектрі құрылады.

Массасы 1,2 мг электродтың өлшеу жылдамдығы 8 мВ/с кезіндегі CV әдісімен 2.13-формула бойынша анықталған меншікті сыйымдылығы H_2-өңдеуге дейін 73,6 Ф/г және өңдеуден кейін 324,4 Ф/г құрады, яғни H_2-өңдеуге нәтижесінде сыйымдылық шамамен 4,4 есе ұлғайды.



Сурет 4.13 – 1,2 мг/см^2 Co_3O_4 электродының H_2- өңдеуге дейінгі (1) және өңдеуден кейінгі (2) CV (0,008 В/с өлшеу жылдамдығында) және GCD (1 А/г ток тығыздығында) қисықтары

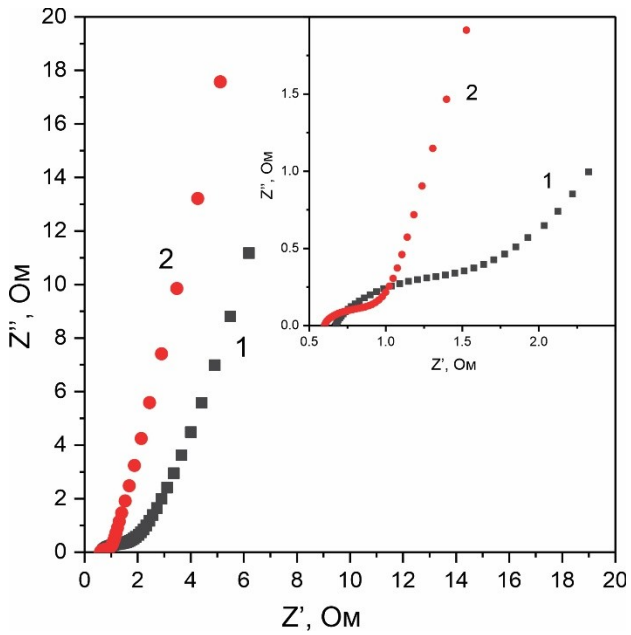
Электродтардың сыйымдылығын GCD әдісімен 2.17 формула бойынша есептеуге болады. Ол (4.13 б-сурет) бастапқы электрод үшін токтың тығыздығы 1 А/г болғанда 85,8 Ф/г және H_2-өңдеуден кейін 403,8 Ф/г құраған, яғни CV нәтижелеріне жақын. Өңдеу нәтижесінде сыйымдылық шамамен 4,7 есе артты. Бастапқы үлгінің GCD қисығы (4.13 б-сурет, 1-қисық) түзу сызықтан қатты ауытқиды, яғни бұл аккумуляторлық типке жатады. H_2-өңдеу токтың жоғары мәні байқалатын кернеу аймағының ұлғаюына әкеледі, яғни тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысатын белсенді орталықтар спектрі кеңейеді. Сондықтан өңдеуден кейінгі электродтың GCD қисығы (4.13 б-сурет, 2-қисық) түзу сызыққа жақын, ол электродтар псевдосыйымдылық сипатқа ие.



Сурет 4.14 – Co_3O_4 электродының меншікті сыйымдылығының өлшеу жылдамдығына (а) және разряд тогына (б) тәуелділігі, электрод массасы 5,2мг

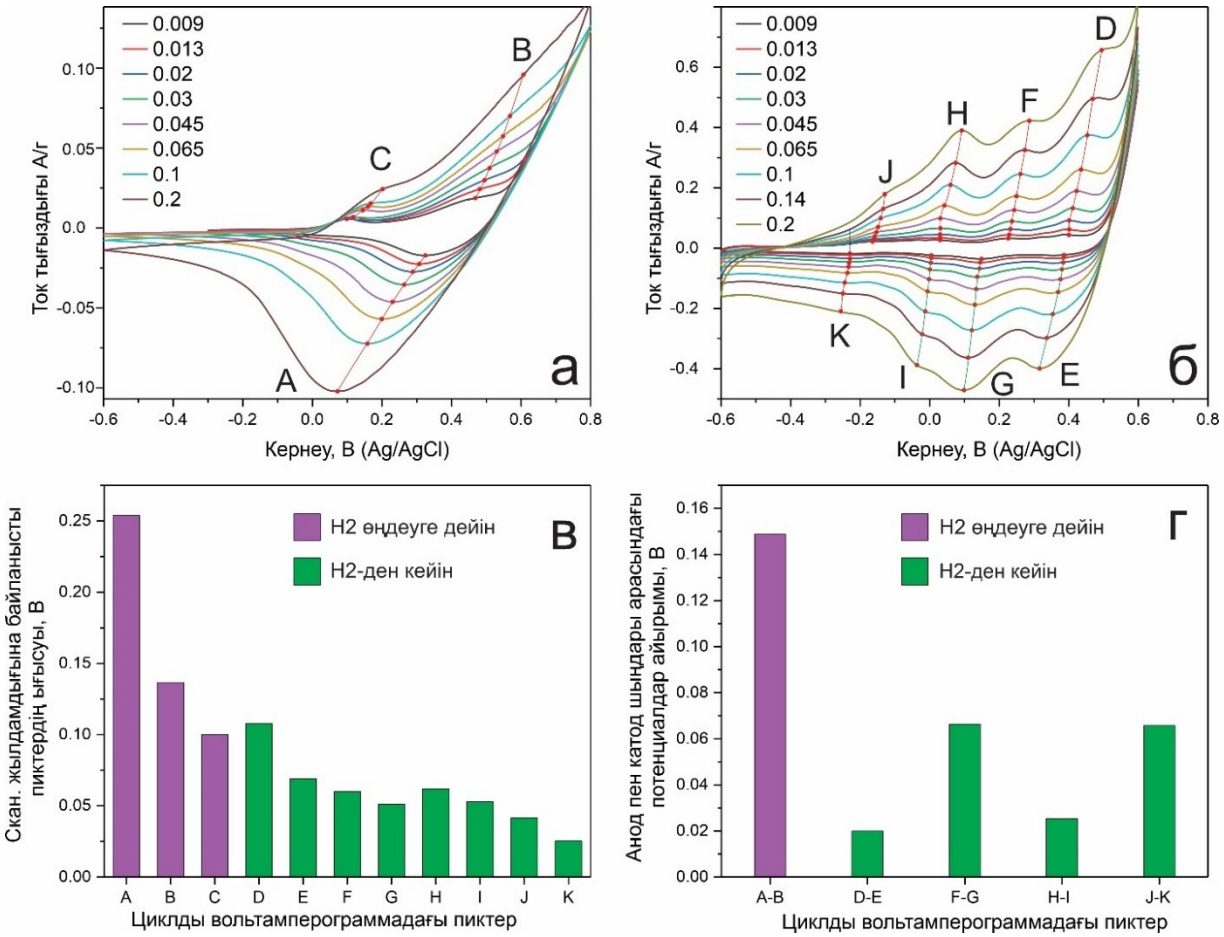
Меншікті сыйымдылықтың өлшеу жылдамдығы мен разряд тогына тәуелділігі 4.14-суретте көрсетілген. Электродтардың меншікті сыйымдылығы синтезден кейінгі үлгілер ($Co(OH)_2$ фазасы, 4.4 сурет) және 200 °C-та күйдірілген үлгілер (Co_3O_4 фазасы) үшін бірдей болғанын атап өткен жөн. Демек, $Co(OH)_2$ ұнтағының in situ тотығуы нанокристалды бөлшектер өлшемінің ұлғаюына әкелмейді. Алайда 350 °C-тан жоғары температурада күйдіру кристаллит өлшемінің ұлғаюына байланысты меншікті сыйымдылық төмендейді. Сондықтан кейінгі зерттеулер үшін тек синтезден кейінгі үлгілер немесе 200 ° C температурада күйдірілген үлгілер ғана қолданылды.

4.15-суретте массасы 3 мг Co_3O_4 электродының 0,01–5 × 10^4 Гц жиілік аумағындағы H_2-өңдеуге дейінгі және өңдеуден кейінгі Найквист графигі берілген. Жоғары жиіліктегі Найквист графиктері диаметрі кернеуге тәуелді болатын жарты шеңбер түрінде көрсетілген, сондықтан бұл график зарядты тасымалдау кедергісіне (R_{ct}) немесе ішкі кедергіге сәйкес болуы мүмкін [144]. H_2-өңдеуден кейін төменгі жиіліктегі жарты шеңбердің диаметрі айтарлықтай азайды, бұл псевдосыйымдылық қасиеттерінің артуын көрсетеді. Төменгі жиіліктерде график түзу сызықты екені байқалады. Найквист графигінің бұл аумағы тепе-тең дифференциалды сыйымдылыққа сәйкес келеді. Мінсіз конденсаторда түзу сызықтың көлбеулік бұрышы 90 градусқа, ал 45° бұрыш аккумуляторлық типтегі материалдарға сәйкес келеді. Электродтарда иондар диффузиясының болуына байланысты суперконденсаторларда көлбеу 90 ° -тан төмен болады. Төмен жиілікті аумақтағы түзудің 45 ° -тен едәуір ауытқуы және 90 ° -ке жақындығы (4.15-сурет) электродтардың псевдосыйымды табиғатын көрсетеді.



Сурет 4.15 – 3 мг Co_3O_4 электродының H_2-өңдеуге дейінгі (1) және өңдеуден кейінгі (2) Найквист графигі, жиілік аумағы 0,01–5 × 10^4 Гц.

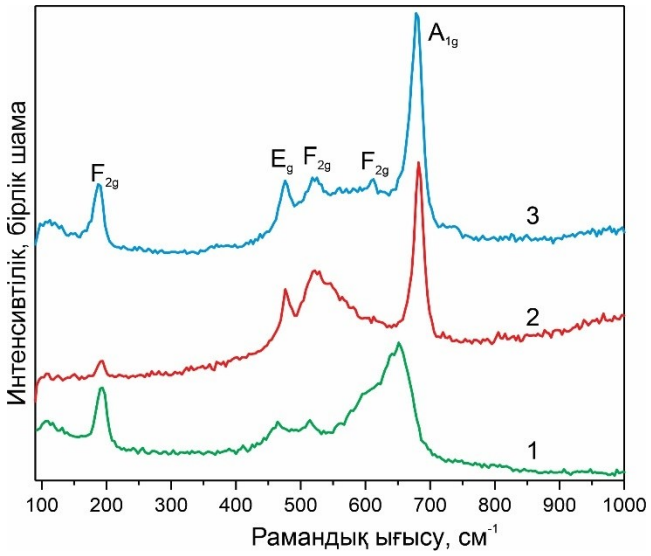
Өлшеу жылдамдығы аз CV кескінінде анодтық және катодтық ток шыңдары арасында потенциалдар айырымының аз болуы немесе оның мүлдем болмауы жүйенің сыйымдылық қасиетін және тотығу-тотықсыздану реакцияларының қайтымды екенін көрсетеді. Егер жүйенің сыйымдылығы үлгінің беткі процесстерінің әсерінен болса, өлшеу жылдамдығы артқан сайын CV кескініндегі анодтық және катодтық шыңдар арасы аз ғана ығысады. Мұндай нәтиже H_2-өңдеуден кейінгі үлгілерде байқалады. Co^{3+}/Co^{4+} ауысуларына сәйкен келетін негізгі анод-катод шыңдарының жұбы бастапқы үлгілерде көрсетілген (4.16 а-сурет). Ал H_2-өңдеуден кейінгі үлгілерде кернеудің кең аймағында бірнеше анод-катод жұптары бар (4.16 б- сурет). 4.16 в суретте сканерлеу жылдамдығы 0,009-дан 0,2 В/с дейін ұлғайған кезде бастапқы үлгі үшін (A-C) шыңдардың ығысу H_2-өңдеуден кейінгі үлгіге (D-K) қарағанда едәуір көп екені көрсетілген. Бұдан бөлек, бастапқы үлгідегі тотығу-тотықсыздану жұптарының анодтық және катодтық шыңдар арасындағы потенциалдар айырымы үлкен (≈150 мВ), ал H_2-өңдеу нәтижесінде ол екі және одан да көп есе азаятыны байқалады (4.16 г-сурет). Осылайша, үлгінің беткі бөлігінің орталықтары H_2-өңдеу нәтижесінде токтық артуына үлесін қосады.



Сурет 4.16 – Co_3O_4 электродының бастапқы (а) және H_2 өңдеуден кейінгі (б) CV қисығы; өлшеу жылдамдығының артуымен (0.009 – 0.2 В/с) анод-катод шыңдарының ығысуы (в); 0.009 В/с жылдамдықта өлшенген анод-катод шыңдарының потенциалдар айырымы (г).

Бұдан басқа, H_2-өңдеу әсерінің тұрақтылығы зерттелді. Бір электрод үшін CV және GCD өлшеулері H_2 өңдеуге дейін және одан кейін, сондай-ақ қоршаған орта жағдайларында қартаюдан кейін жүргізілді. Нәтижесінде екі апта ішінде ауада қартаю кезінде үлгінің сыйымдылығы 10%-ға ұлғайып, ары қарай мәні өзгерген жоқ.

Co_3O_4 электродтарының псевдосыйымдылық қасиеттерінің артуының табиғатын анықтау үшін H_2-өңдеуге ұшыраған электродтардың комбинациялық шашырауының спектрлері және XRD өлшенді. 4.17-суретте никель төсенішіндегі Co_3O_4 электродының бастапқы (1-спектр), 275 °C-та 1 сағат H_2 -өңдеуден кейінгі (2-спектр) және CV-өлшеулерден кейінгі (3-спектр) комбинациялық шашырау спектрлері көрсетілген. Бастапқы электродтың спектрі Co_3O_4 шпинелінің құрылымына жатқызуға болатын әлсіз қалыптасқан спектр болып табылады.



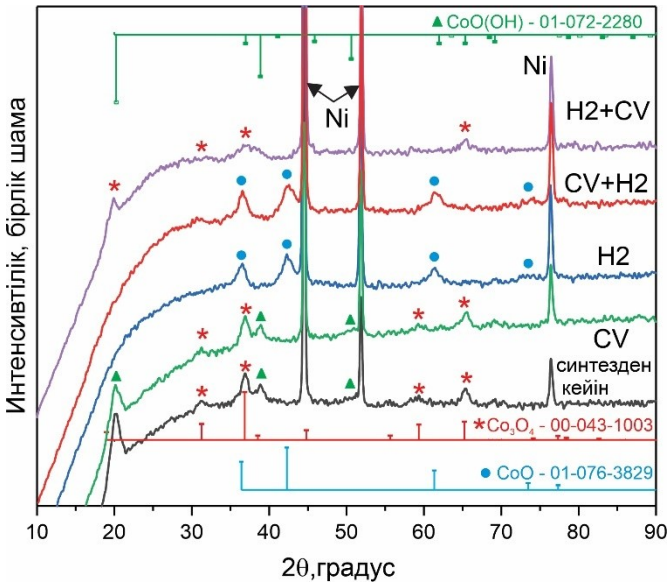
1-синтезден кейін, 200 °C-та ауада күйдірілген , 2-275 °C-та 1 сағ. H_2 –өңдеуден кейін, 3-CV-өлшеулерден кейін

Сурет 4.17 –Co_3O_4 бөлшектерінің комбинациялық шашырау спектрлері

H_2-өңдеу үлгінің Раман спектрін өзгертеді (4.17-сурет, 2-қисық), және сол спектрді Co_3O_4 шпинель фазасы мен CoO куб фазасының қоспасына жатқызуға болады. Себебі 525 $см^{-1}$-дегі максимумы CoO куб фазасының бар екенін анық көрсетеді [145-146]. Бұл CoO фазасы метастабильді болып табылады, өйткені жоғары қуатты (0,9 мВт) лазерлік қоздыру кезінде CoO спектрі ауада тотығудың әсерінен Co_3O_4 спектріне ауысады. Қызығы, CV-өлшеуден кейін спектрде CoO-ның үлесі жоғалады, ал спектр (4.17-сурет, 3-қисық) Co_3O_4 фазасына жақындайды (4.6 а суреттегі 350 ° C спектрімен салыстыруға болады). Бұл CV-өлшеу барысында CoO → Co_3O_4 in situ тотығуы күшті лазерлік қоздыру кезінде ауадағы тотығуға ұқсас екенін дәлелдейді.

H_2-өңдеу XRD деректерінің де біршама өзгеруіне әкеледі (4.18-сурет). Бастапқы үлгіде Co_3O_4 шпинелінің кубтық фазасы басым (PDF № 00-043-1003)

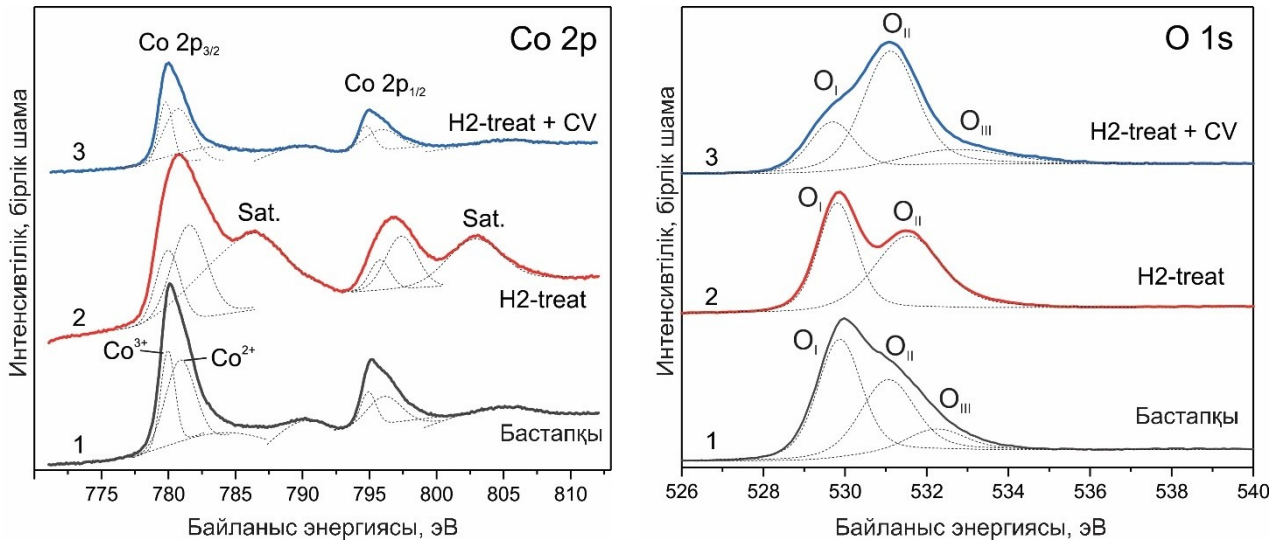
және in situ тотығуы оның фазалық құрамын өзгертпейді. H_2-өңдеуден кейін CoO тас тұзының кубтық құрылымы пайда болады (PDF № 01-076-3829). Осы фазаның нанокристалдарының беті тотығуға бейім, сондықтан CV өлшеуден кейін CoO фазасының Co_3O_4 фазасына дейін тотығуы орын алады. H2 + CV рентгенограммасы Co_3O_4 нанокристалдарының шпинельді құрылымын тағы да көрсетеді, сонымен қатар бастапқы XRD-мен салыстырғанда оның қарқындылығы азаяды, спектр сызығының жарты ені ұлғаяды.



Сурет 4.18 – Co_3O_4 электродының бастапқы (синтезден кейінгі), CV өлшеуден кейінгі (in situ тотығу (CV)) , H_2 –өңдеуден кейін (H2), CV-өлшеу және H_2 –өңдеуден кейін (CV + H2), H_2 –өңдеу және CV-өлшеуден кейінгі (H2 + CV) XRD суреті

Co 2p XPS спектрлері электродтарды H_2өңдеу және in situ тотығу нәтижесінде Co_3O_4 нанокристалдарының құрылымдық трансформациясының әсерін растайды. 4.19-суретте Co_3O_4 нанобөлшектерінен жасалған электродтары үшін ажыратымдылығы жоғары Co 2p XPS спектрлері берілген. Бастапқы электродтың XPS спектріндегі шыңдар 780,1 эВ (Co $2p_{3/2}$) және 795,0 эВ (Co $2p_{1/2}$) энергияларында болады, ал неғұрлым жоғары энергиялардың қосалқы шыңдарының қарқындылығы аз, бұл Co_3O_4 стандартты XPS спектріне толық сәйкес келеді [147].

Электродты H_2 өңдеу Co 2p спектрінде Co $2p_{3/2}$ және Co $2p_{1/2}$ шыңдарының кеңеюіне және олардың энергиясының тиісінше 780,7 эВ және 796,7 эВ дейін ұлғаюына әкеледі; сондай-ақ 786,5 эВ және 803,0 эВ энергиялары кезінде қарқынды сателлиттер (қосалқы шыңдар) пайда болады, бұл үлгіде Co^{2+} болуын көрсетеді. Co 2p XPS спектрі (2-қисық) стандартты CoO спектрімен толық сәйкес келеді [147]. In situ тотығуға ұшыраған электродтардың XPS спектрінің қарқындылығы аз, алайда бастапқы Co_3O_4 электродтың XPS спектріне ұқсас.



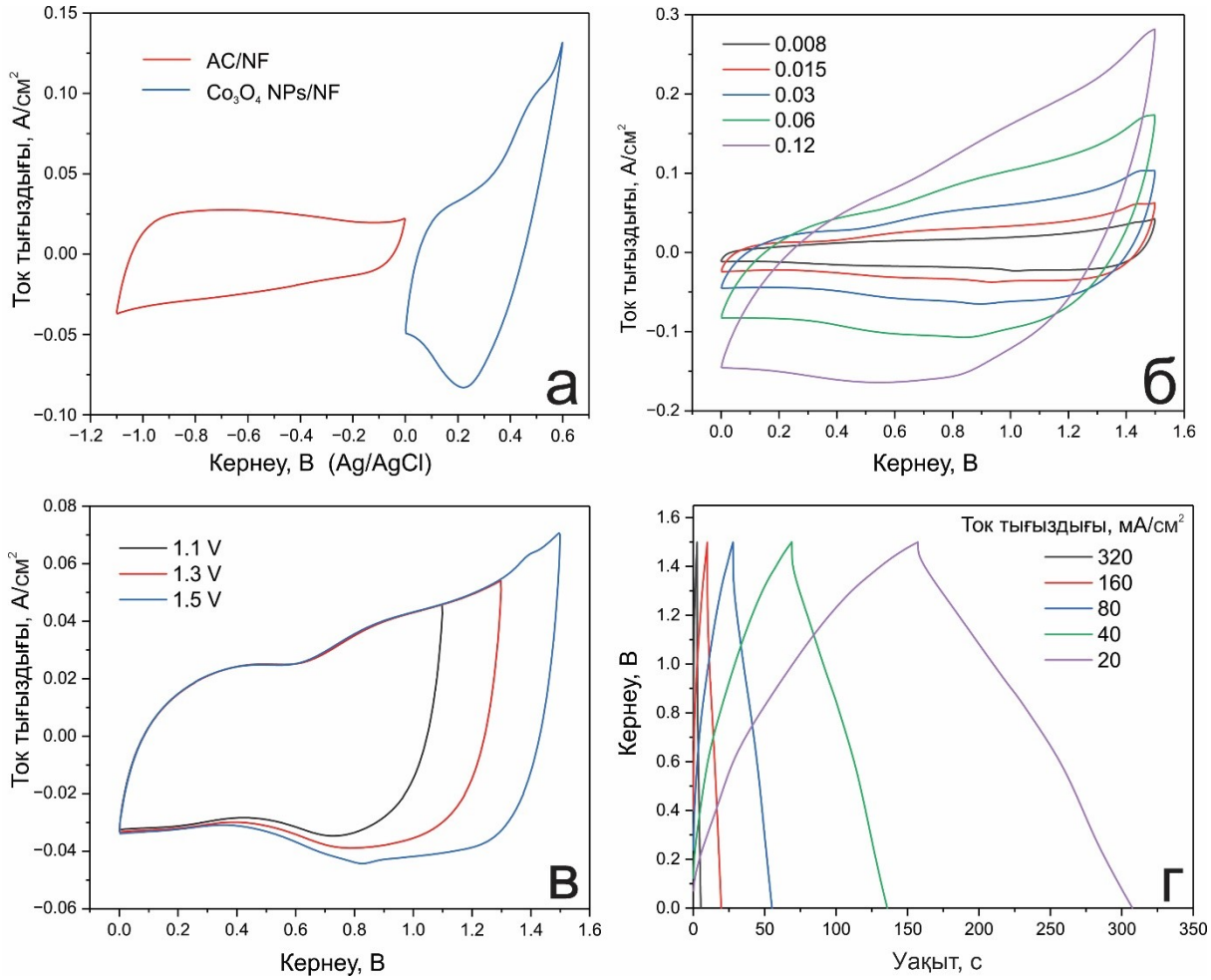
а б

1 – бастапқы электрод (H_2-өңдеуге дейін); 2 - H_2-өңдеуден кейін, 3 – H_2-өңделген үлгіні CV өлшегеннен кейін

Сурет 4.19 – Co_3O_4 электродары үшін Co 2p (а) және O 1s (б) XPS-спектрлері

Бастапқы Co_3O_4 электродының O 1s спектрлері (4.19 б-сурет) негізгі үш шыңға бөлінген: байланыс энергиясы төмен O_I шыңы (530 эВ), байланыс энергиясы орташа O_{II} шыңы (531,2 эВ) және жоғары O_{III} шыңы (532,4 эВ). H_2-өңделген электродта екі XPS спектрі ғана байқалады: 530 эВ кезінде O_I және 531,6 эВ кезінде O_{II}. Және ол тотыққаннан кейін 529,5 эВ, 531,2 эВ және 532,5 эВ энергияларында қайтадан 3 спектрге бөлінеді. 529,5 эВ кезіндегі O_I сызығы кубты оттегіге тиесілі, байланыс энергиясы жоғары O_{III} шыңы - адсорбцияланған оттегіге, ал 531,2 эВ кезіндегі O_{II} шыңы - координациялық саны төрттен кем оттегінің ақауына, яғни оттегі кемтігіне жатады. O_{II} шыңының O_I шыңына қатысты ауданы H_2 өңдегеннен кейін ұлғаяды және O_{II} шыңы in situ тотыққан үлгіде негізгі шыңға айналады. Раман және XRD нәтижелері бойынша осы үлгідегі негізгі фаза Co_3O_4 болып табылады. Бұл H_2 өңделген үлгідегі оттегі кемтіктерінің конуентрациясы бастапқы электродқа қарағанда едәуір жоғары екендігінің айқын дәлелі.

Осылайша, рентгендік құрылымды талдау, жарықтың комбинациялық шашырауы және XPS нәтижелерін жүйелі түрде қарау үлгіні H_2-өңдеу және кейіннен in situ тотығу нәтижесінде нанобөлшектердің беті де, көлемі де Co_3O_4 → CoO → Co_3O_4 трансформациясына ұшырайды деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Сутегіні атмосферада өңдеу кезінде Co_3O_4 фазасының CoO-ға қайта кристалдануы үлгі бетінің тазаруына және беттік орталықтарды белсендіруге әкелуі мүмкін. In situ тотығу кезінде (CoO → Co_3O_4) Co_3O_4-те оттегі кемтіктерінің концентрациясының артуы электродтың электрохимиялық қасиеттерінің артуына әкеледі.

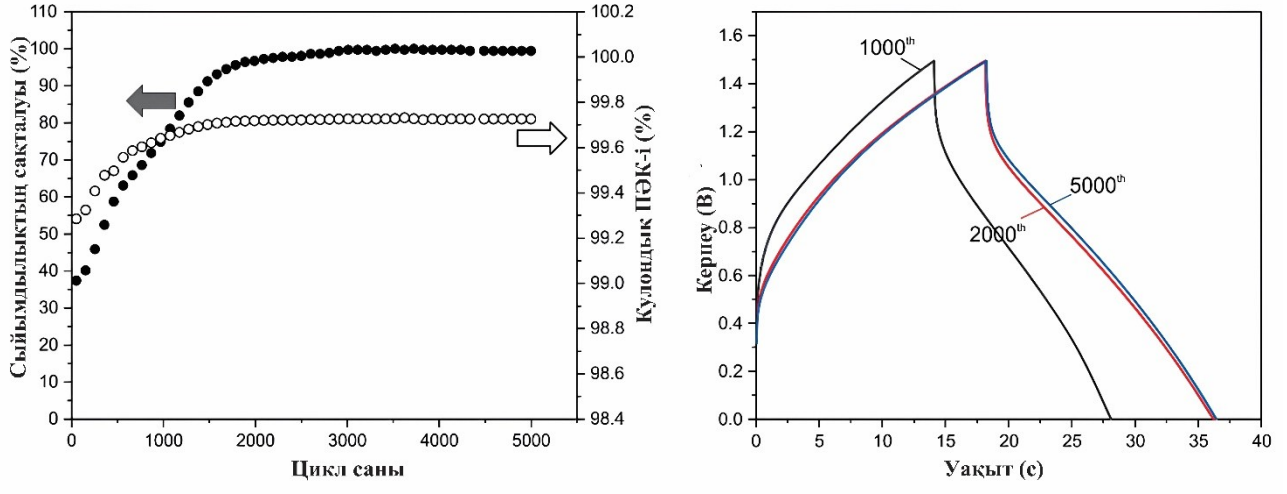


Сурет 4.20 –АС және Co_3O_4 электродтарының CV қисықтары (а); АС-Co_3O_4 конденсаторының CV қисықтары (б); АС-Co_3O_4 – конденсаторының әртүрлі жұмыс кернеулерінде алынған CV қисықтары (в); және әртүрлі ток тығыздығында өлшенген GCD қисықтары (г).

Осы материалдарды суперконденсаторларда қолдану мүмкіндігін бағалау үшін Co_3O_4 нанобөлшектерінің электрохимиялық қасиеттері екі электродты жүйеде өлшенді. Оң электрод Co_3O_4 (41 мг) нанобөлшектерінен дайындалды, 0-0,6 В аймағында (4.20 а-сурет) 8 мВ/с өлшеу жылдамдығында CV қисығы бойынша анықталған бұл электродтың сыйымдылығы 5,18 Ф болды. Теріс электрод белсендірілген көмірден дайындалды, оның 8 мВ/с жылдамдықтағы CV қисықтары бойынша сыйымдылығы 2,65 Ф (4.20 а-сурет) құрады. Қағаз фильтрін диэлектрик ретінде және 3,5 М КОН электролитін пайдалана отырып, конденсатор жиналды. Оның 8-60 мВ/с әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарындағы CV қисықтары 4.20 б-суретте көрсетілген. Суретте аккумуляторлық үлгідегі материалдарға тән тотығу-тотықсыздану жұптары көрінбейді.

8 мВ/с жылдамдықта өлшенген CV қисығы бойынша анықталған конденсатордың сыйымдылығы 2,08 Ф/см^2 құрады. Конденсатор 1,5 В кернеу терезесінде қалпына келетін реакциялар мен жақсы электрохимиялық қасиет

көрсетеді (4.20 в-сурет). Алынған конденсатордың GCD қисықтары (4.20 г-сурет) 1,5 В-ге дейін тұрақты жұмыс кернеуін қамтамасыз етеді, заряд-разряд қисықтары түзуге жақын, 20 мА/см ток кезінде сыйымдылығы 2,04 Ф/см^2 және кулондық ПӘКі 95,5% және токтың өсуімен 99,5% дейін ұлғаяды (4.21 а-сурет).



а б

Сурет 4.21 – Co_3O_4-АС конденсаторының (ауданы 1 см^2, ток 100 мА см$^{-2}$) сыйымдылығының циклдық тұрақтылығы және кулондық тиімділігі (а); 1000, 2000 және 5000-шы циклдардың GCD қисықтары (б).

4.21 б-суретте 100 мА/см^2 ток кезінде ауданы 1 см^2 суперконденсатордың заряд/разрядының циклдық тұрақтылығы көрсетілген. Көрініп тұрғандай, Co_3O_4-АС конденсаторының сыйымдылығы алғашқы 2000 цикл ішінде ұлғаяды және 5000 циклға дейін тұрақты болып қалады. Бұл циклдық жұмыс кезінде алынған материал сипаттамасының жоғары тұрақтылығын дәлелдейді [148].

5 СИНТЕЗДЕЛГЕН Co@AC КОМПОЗИТІ НЕГІЗІНДЕГІ СИММЕТРИЯЛЫ КОНДЕНСАТОР

Осы тарауда симметриялы суперконденсаторлардың электродтарын жасау үшін кобальтпен легірленген аэрогелден синтетикалық белсендірілген көмір алу нәтижелері ұсынылған. Сондай-ақ, алынған Co@AC композиттерінің морфологиясы мен құрылымы сияқты негізгі сипаттамалары көрсетілген. Құрамында кобальттің әртүрлі үлесі бар Co@AC үлгілерінен жасалған электродтардың электрохимиялық сипаттамаларына салыстыру жұмыстары, атап айтқанда циклдік вольтамперометрия, импеданстық спектроскопия және гальваностатикалық заряд-разряд әдісімен зерттеу жүргізілді.

5.1 Co@AC негізіндегі электродтар

Резорцин/формальдегид (RF) аэрогелі және кобальтпен легірленген резорцин/формальдегид (Co-RF) аэрогельдері поликонденсациялау жолымен синтезделген, катализатор ретінде натрий карбонаты (K), және кобальт көзі ретінде кобальт ацетаты пайдаланылды. Co@AC белсендірілген көмір композитін алу процесі 3.5-бөлімде толық сипатталған. Кептірілген RF және Co-RF аэрогельдері 800 °C-та құбырлы пеште карбонизацияланған және белсендірілген (3.5.2- бөлімін қараңыз).

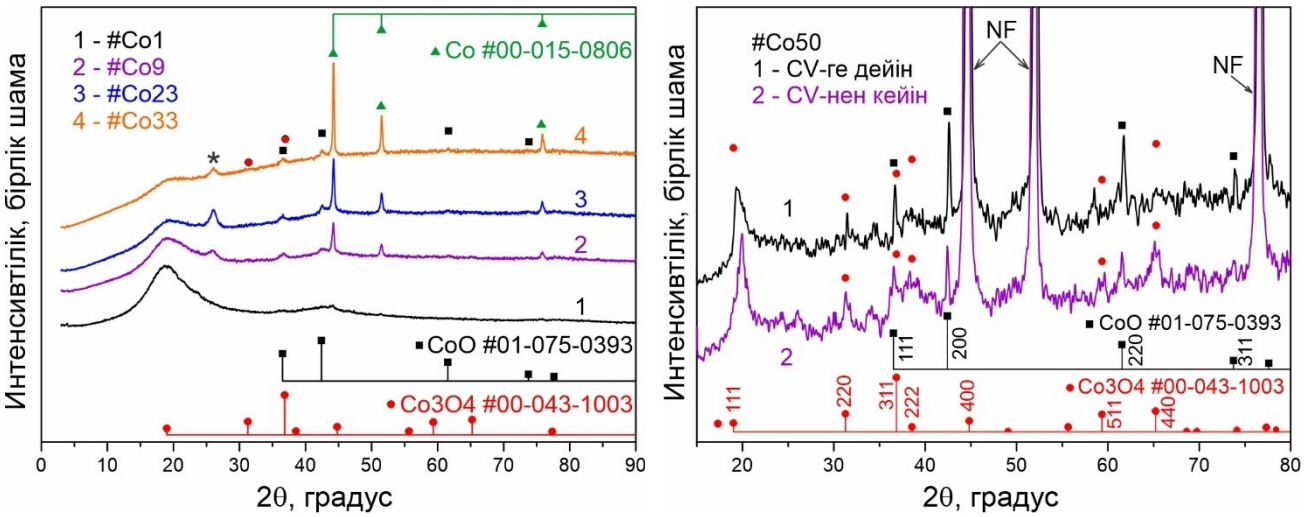
Электрод дайындау үшін синтезделген Co@AC композиті 9:1 массалық қатынасында PVDF ұнтағымен араластырылды. Co@AC композитінің бөлшектері өте ұсақ болғандықтан электродқа күйе қосылған жоқ. Co@AC + PVDF қоспасына белгілі бір мөлшерде NMP қосып, ақық үккіште араластырылды. Ерітінді никель көбігіне (NF) біркелкі жағылды және электродтар ауада, содан кейін 70 °C температурада вакуумдық пеште 3 сағат бойы кептіріледі. Осындай әдіспен жасалған Симметриялы суперконденсатор жасау үшін ауданы үлкен электродтан екі бірдей электрод кесілген. Нығыздалған электродтардың массасы 4-тен 10 мг/см^2 арасында болды.

Дайындалған электродтардың электрохимиялық үш электродты жүйенің көмегімен зерттелді. Ал конденсатордың электрохимиялық сипаттамалары 3,5 M KOH электролиті бар Swagelok типті екі электродты электрохимиялық ұяшықты пайдалана отырып зерттелді. Анод та, катод та Co@AC электродынан тұрады. Конденсатордың сыйымдылығы 0 В-ден 1,7 В-ға дейінгі кернеу аймағында CV және GCD әдістерімен екі электродты тізбекте өлшенді. Меншікті сыйымдылық 2.2-бөлімнің теңдеулеріне сәйкес CV өлшеу нәтижелері бойынша есептелді.

5.2 Co@AC композитінің негізгі сипаттамалары және электрохимиялық өлшеулер

Құрамында 1, 5, 9, 23, 33 және 50 мольдік концентрацияда кобальт ацетаты қосылған ерітіндіден синтезделген Co@AC үлгілері сәйкесінше #Co1, #Co5, #Co9, #Co23, #Co33 және #Co50 деп белгіленді.

#Co1 ÷ #Co50 композиттерінің XRD диаграммалары 5.1-суретте көрсетілген. Негізгі рентгендік шыңдар Co (JCPDS № 00-015-0806) металл кобальтқа сәйкес келеді (5.1а сурет). Сондай-ақ қарқындылығы төмен CoO (JCPDS №01-075-0393) және Co_3O_4 (JCPDS №00-043-1003) кобальт оксидінің фазалары да байқалады. Жұлдызшамен белгіленген шыңды (*) графиттекті көміртекке жатқызуға болады. Бастапқы ертітіндінің құрамындағы кобальт ацетаты артқан сайын XRD кескініндегі кобальттің интерсивтілігі де артқаны байқалады. Уильямсон-Холл әдісімен анықталған кобальт бөлшектерінің орташа өлшемі 40 нм.

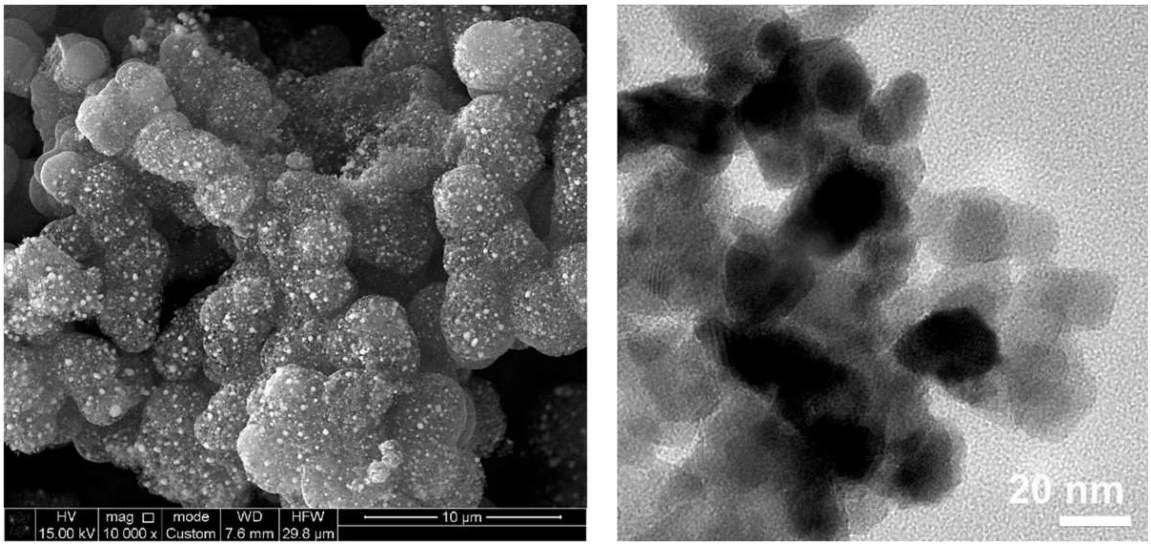


а б

Сурет 5.1 – Co@AC (Co: 1-33%) композитінің (а) және #Co50 электродының CV өлшеуге дейінгі (1) және кейінгі (2) (б) XRD қисықтары

5.1 б-суретте #Co50 электродтарының CV өлшеулеріне дейін (1) және кейін (2) құрылымдық рентгенограмма нәтижелері көрсетілген. Кубтық фазалы кобальт нанобөлшектерінің шыңдары никель көбігінің қарқынды шыңдарымен бүркемеленген, ал гексагоналды фаза диаграммада анықталған жоқ. CoO және Co_3O_4 фазалары екі үлгіде де байқалады, алайда Co_3O_4 үлесі in situ тотығудан кейін көбейген.

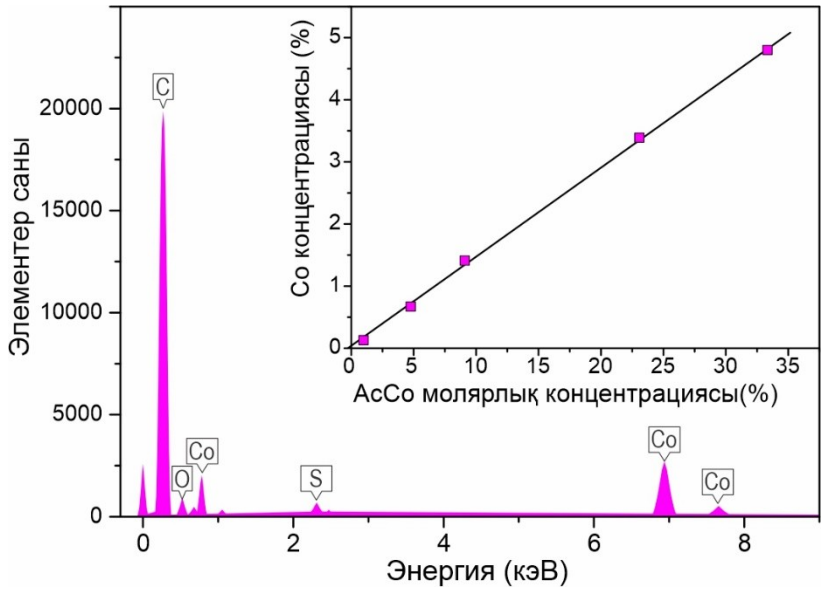
Co@AC композитінің морфологиясы мен микроқұрылымы СЭМ және ТЭМ көмегімен сипатталды. СЭМ суреттен композит кеуекті белсендірілген көмірден және оның бойында біркелкі таралған кобальт бөлшектерінен (5.2 а-суреттегі ақ дақтар) тұратыны көрінеді. ТЭМ кескіні бойынша АС бөлшектері (5.2 б-суреттегі жартылай мөлдір бөлшектер) бір-бірімен әлсіз байланысқан және өлшемдері 20-40 нм аралығында. Ал кобальт бөлшектерінің (5.2 б-суреттегі қара бөлшектер) өлшемі АС бөлшектерімен шамалас және АС матрицасында біркелкі таралған.



а б

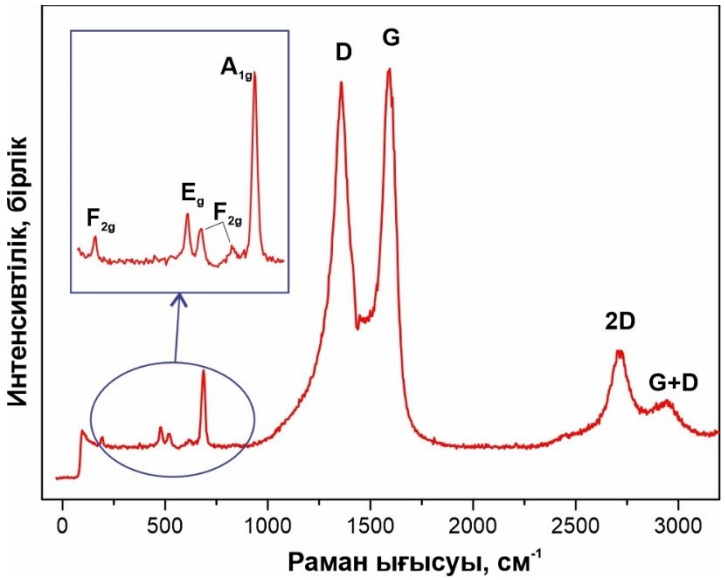
Сурет 5.2 – Co@AC (AcCo-50%) композитінің СЭМ (а) және ТЭМ (б) суреттері

Композиттердің элементтік құрамын анықтау үшін энергия дисперсиялық рентгендік талдау (EDX) әдісі пайдаланылды. Негізгі элементтерге, яғни көміртегі мен кобальтқа қосымша үлгілерде аз мөлшерде күкірт пен оттегі болды. #Co33 үлгісінің EDX спектрі 5.3-суретте көрсетілген; бұл үлгіде 95,2% көміртек және 4,8% кобальт бар екені анықталды. 5.3-суреттегі кірістірме суретте композиттегі кобальт үлесінің синтез ерітіндісіндегі кобальт ацетатының үлесіне тәуелділігін көрсетеді. Тәуелділік сызықтық болып табылады, демек Co@AC композитіндегі кобальттың қажетті концентрациясын композит синтезі кезінде басқаруға болады.



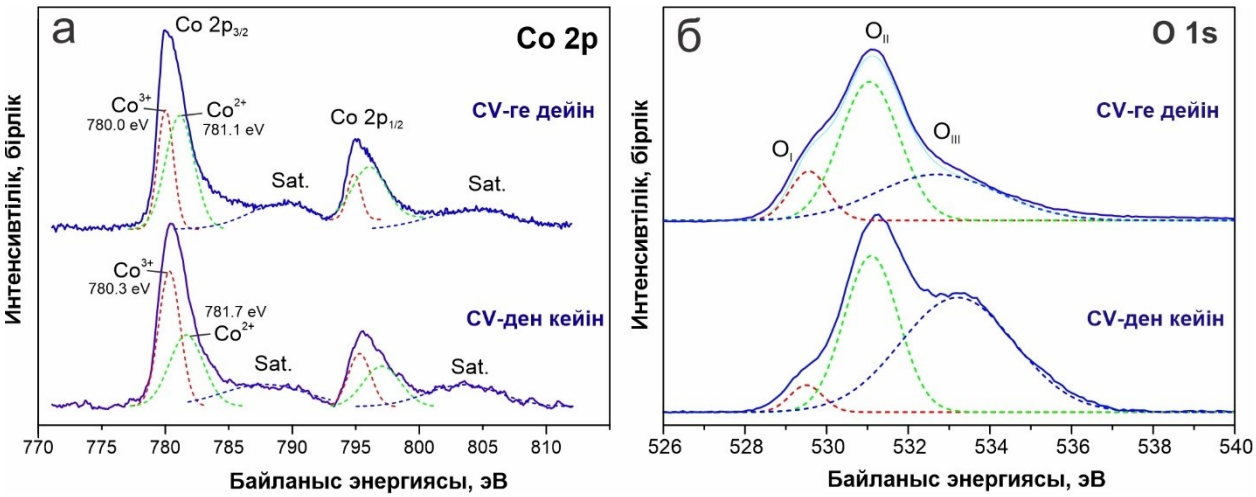
Сурет 5.3 – Co@AC (AcCo-33%) композитінің EDX анализі. Қосымша суретте композиттегі кобальт үлесінің синтез ерітіндісіндегі кобальт ацетатының мольдік үлесіне тәуелділігі көрсетілген

Co@AC композитінің 0,035-0,122 мВт төмен қоздыру қуатында өлшенген комбинациялық шашырау спектрлері (5.4-сурет) белсендірілген көмірдің спектрлеріне тән және Co_3O_4 шпинелінің әлсіз спектрі байқалады [145, 146].



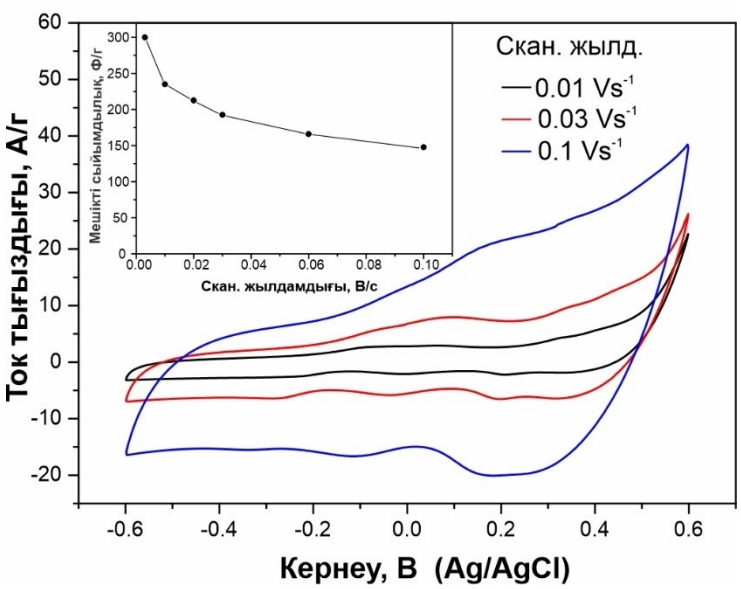
Сурет 5.4 – Co@AC (AcCo-50%) композитінің комбинациялық шашырау спектрі. Кірістірмеде Co_3O_4 спектрінің үлкейтілген бейнесі көрсетілген.

Нанокомпозиттің химиялық құрамын растау үшін сыйымдылықты өлшеуге дейін және кейін #Co50 композитті электродтың рентгендік-фазалық XPS талдауы жүргізілді. 5.5-суретте ажыратымдылығы жоғары рентген спектрлері және Co 2p кобальтының (5.5а-сурет) және O 1s оттегінің (5.5б-сурет) спектрлеріне тән шыңдары көрсетілген.



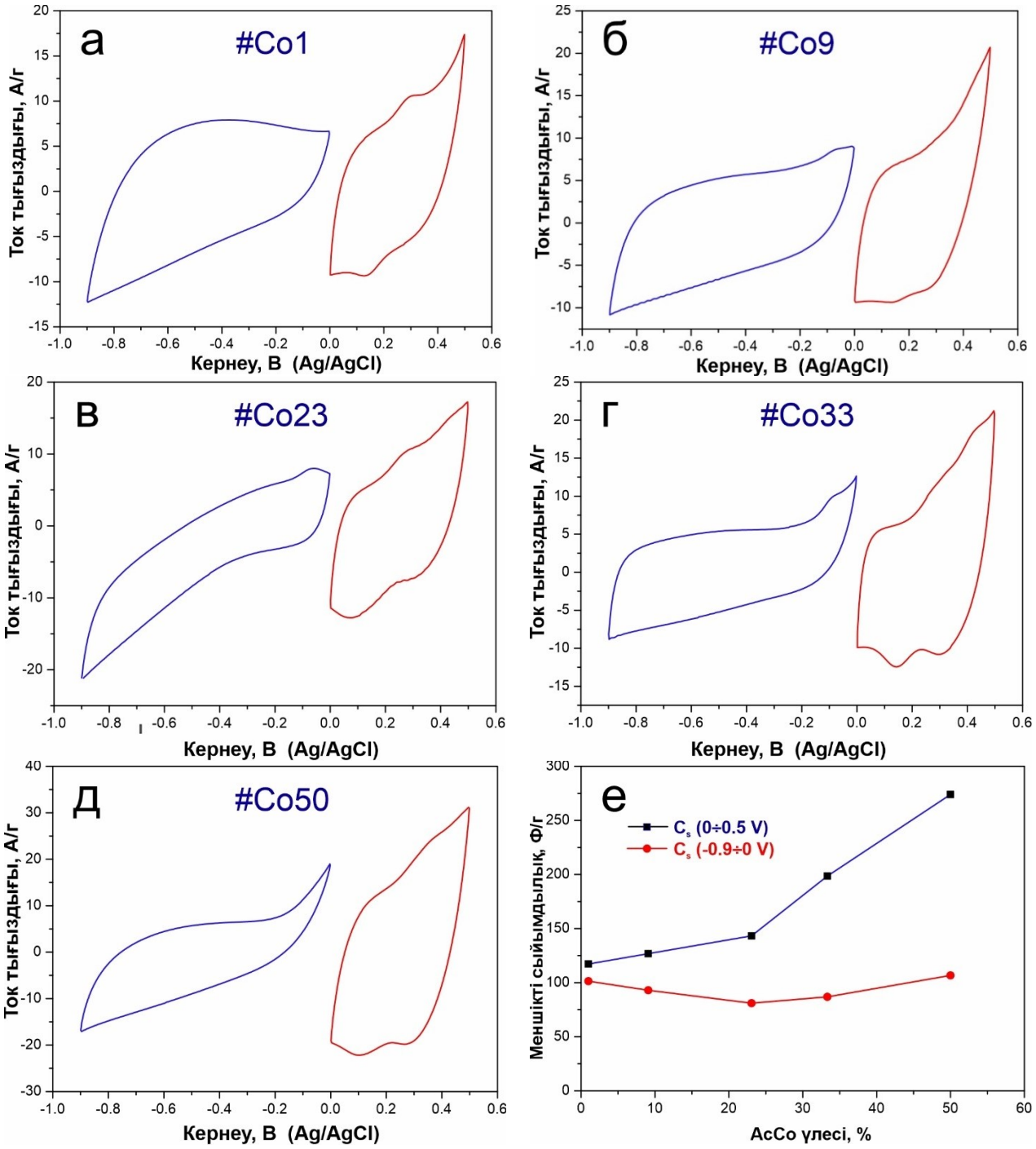
Сурет 5.5 – #Co50 электродының CV өлшеуге дейінгі және кейінгі Co 2p (а) және O1s (б) XPS-спектрлері. Нүктелі сызықтар спектрдің жеке құраушыларға бөлінуін көрсетеді

Co 2p спектрінде Co $2p_{3/2}$ және Co $2p_{1/2}$ шыңдарының әрқайсысы Co^{2+} және Co^{3+} күйлеріне сәйкес келетін екі құрамдас бөлікке ажыратылған. Бастапқы үлгілерде Co^{2+} күйі басым, бірақ оның үлесі in situ тотығуына байланысты CV өлшеуден кейін айтарлықтай төмендейді. O1s спектрі (5.5 б-сурет) үш түрлі байланыс шыңдарынан тұрады. 529,5 эВ энергиясына тән O_I шыңы тордағы оттегімен немесе металл оксидіндегі оттегімен байланысты. 531,1 эВ кезіндегі O_{II} шыңы гидроксидке сәйкес келеді, ал 533 эВ кезіндегі O_{III} шыңы құрылымдық сумен байланысты болуы мүмкін. CV өлшеулерден кейін гидроксидтің және құрылымдық судың жинақталуы байқалатынын көруге болады.



Сурет 5.6 – #Co50 электродының әртүрлі өлшеу жылдамдықтарында алынған CV қисықтары. Кірістірмеде меншікті сыйымдылықтың өлшеу жылдамдығына тәуелділігі көрсетілген

#Co50 композиттен жасалған электродтардың электрохимиялық сипаттамалары CV өлшеу арқылы зерттелді (5.6-сурет). CV қисықтары 0,6-дан 0,6 В-қа дейінгі кернеуде 10-100 мВ/с жылдамдықта 3,5 М KOH электролитінде өлшенді. Массасы 8 мг және ауданы 1 $см^2$ электродтың сканерлеу жылдамдығы 0,01 В $с^{-1}$ кезіндегі сыйымдылығы 1,88 Ф көрсетті. Бұл 235 Ф/г меншікті сыйымдылыққа сәйкес келеді. Бұл электродтың CV қисықтарының ерекшелігі теріс кернеулер аумағында CV қисықтары белсендірілген көмірден дайындалған электродтардың қисықтарына ұқсас, ал оң аймақта CV қисықтары кобальт оксиді бар электродтарға тән тотығу-тотықсыздану шыңдарын көрсетеді [143]. 5.6-суреттен көріп отырғанымыздай, кобальт оксидін енгізу жұмыс кернеуін арттырмаса да, оң кернеу аумағында сыйымдылықтың күрт ұлғаюына әкеледі.



Сурет 5.7 – Әртүрлі концентрацияда (#Co1 ÷ #Co50) кобальт қосылған Co@AC электродтарының CV қисықтары (өлшеу жылдамдығы 0.1 В/с) (а-д) және осы электродтардың оң және теріс потенциал аумағындағы меншікті сыйымдылығының AcCo концентрациясына тәуелділігі (е).

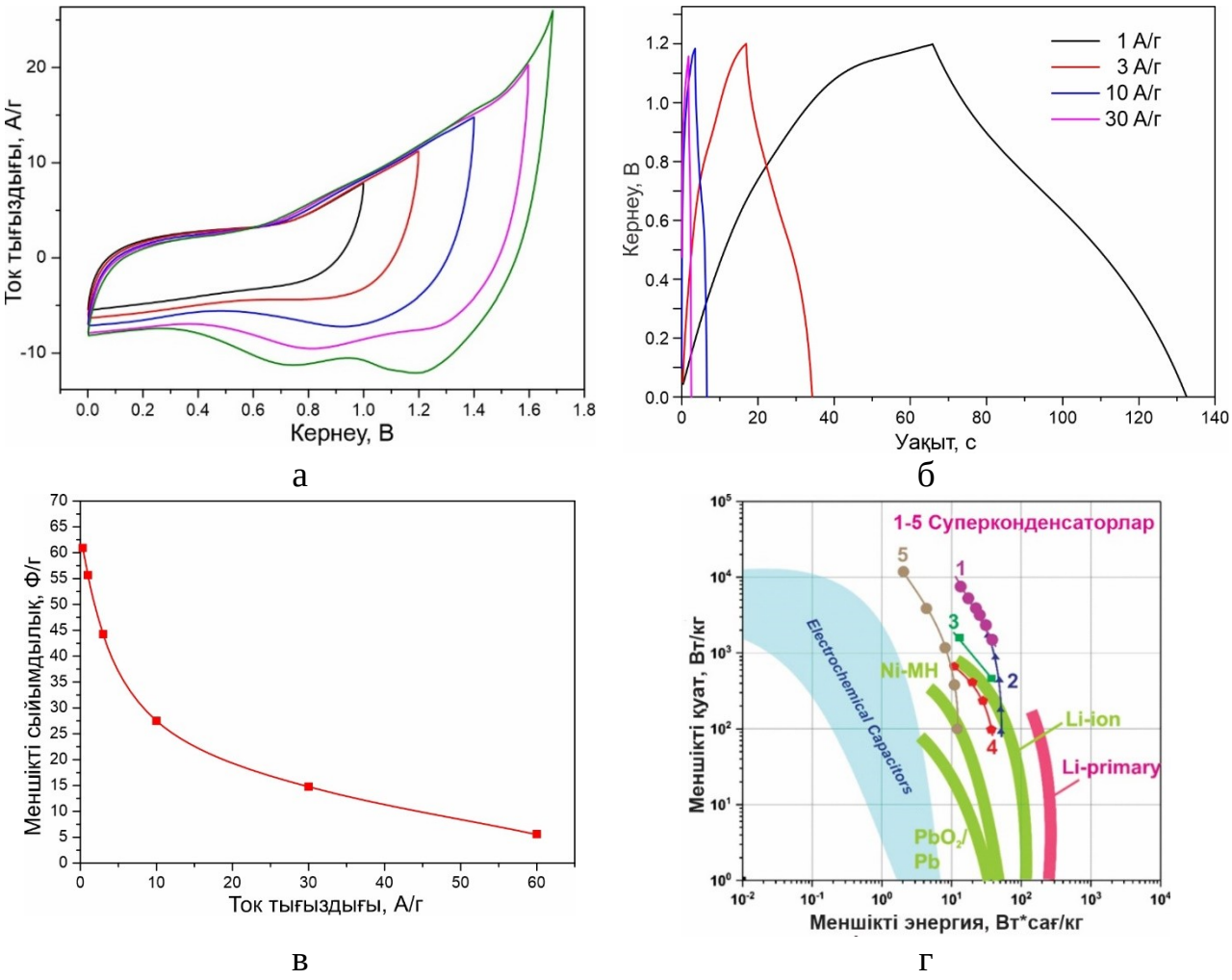
5.7 а-д суреттерде әртүрлі концентрациядағы кобальт қосылған композиттен дайындалған электродтардың оң және теріс кернеулердегі CV қисықтары, ал 5.7 е-суретте композиттегі меншікті сыйымдылықтың бастапқы синтез ерітіндісіндегі кобальт ацетатының мольдік үлесіне тәуелділігі көрсетілген. Көрініп тұрғандай, -0,9 В-тан 0 В-қа дейінгі теріс кернеу диапазонындағы меншікті сыйымдылық кобальттың құрамына қарамастан

барлық үлгілер үшін шамамен бірдей болып қалады. Ал оң кернеулер аймағында (0-0,5 В), тіпті аз концентрациялы кобальт композитінің меншікті сыйымдылығы теріс кернеу диапазонына қарағанда жоғары. CV қисықтары кобальт бөлшектерінің болуына байланысты тотығу-тотықсыздану шыңдарын көрсетеді. Оң кернеу аймағында сыйымдылық кобальт құрамының ұлғаюымен біртіндеп өседі. Демек, композиттегі кобальттың құрамын өзгерте отырып, меншікті сыйымдылықтың мәнін белгілеуге және (5.1) теңдеуге сәйкес симметриялы конденсаторды оңтайландыру үшін шарттарын қамтамасыз етуге болады. #Co50 композитінің құрамы оңтайлы электродқа жақын, өйткені оң (U_P = 0,45 В) және теріс (U_N = 1 В) кернеулердің жұмыс диапазондары арасындағы қатынас шамамен C_N = 106,7 Ф/г және C_P = 274,0 Ф/г сыйымдылықтарының қатынасына тең.

$$Q = C_P U_P = C_N U_N \tag{5.1}$$

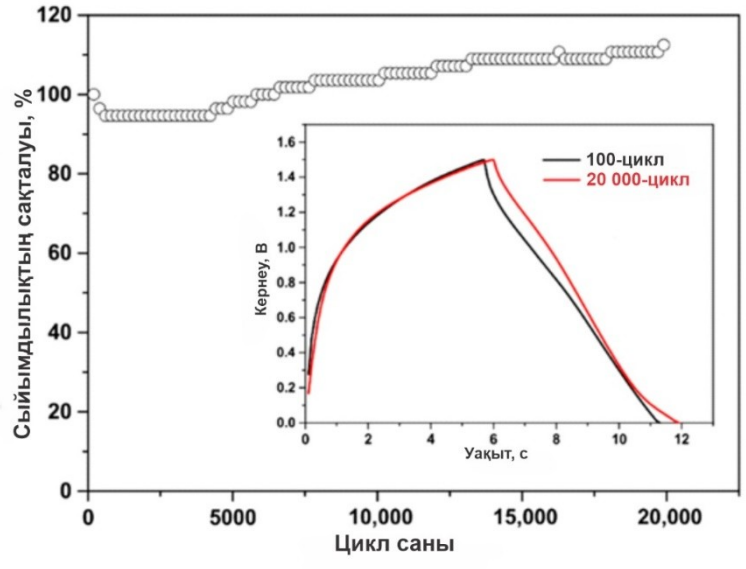
5.3 Co@AC негізіндегі симметриялы конденсатор дайындау

Алынған композиттен симметриялы конденсатор дайындау үшін ауданы 1 $см^2$ бірдей екі электрод дайындалды. Конденсатордың электрхимиялық қасиеті Swagelok типті екі электродты ұяшықта өлшенді. Әртүрлі кернеу аймағындағы #Co50 симметриялық конденсатордың CV сипаттамалары 5.8 а-суретте көрсетілген. Кернеуі 0-ден 1 В-қа дейінгі CV қисықтар еш кедір-бұдырсыз төртбұрышты пішінге ие. Кернеудің одан жоғары шамалары квазисыйымдылық сипатқа әкеледі, ол конденсатордың сыйымдылығына әсер ететін негізгі фактор болып табылады. Өлшеу жылдамдығының жоғары шамаларында (0,1 В/с) электролиттің 1,6 В кернеуге дейін ыдырауы байқалмайды. Төменде келтірілген EIS нәтижелерінде көрсетілгендей, баяу жылдамдықта өлшеу жағдайларында жұмыс кернеуі 1,2-1,3 В дейін азаяды. GCD өлшеу нәтижелері Co@AC композитті конденсатордың сыйымдылық сипаттамаларын растайды. 5.8 б-суретте массасы 6 мг конденсатордың заряд-разряд қисықтары түзу сызыққа жақын екендігі көрсетілген. Осылайша, оң электродта Фарадейдің тотығу-тотықсыздану реакциялары CV қисықтарында анық көрінеді (5.6 және 5.7-суреттер) және электродты батарея ретінде сипаттайды; алайда, теріс электрод сыйымдылық электроды (GCD қисықтарын көрсеткендей) болып табылатын конденсатор гибридті суперконденсаторларға тән [143]. 5.8 в суретте конденсатордың 60 А/г дейін өте жоғары ток жүктемелеріне төзетіндігі көрсетілген. Ток тығыздығы 30 А/г кезіндегі меншікті сыйымдылықтың 3 А/г токтағы сыйымдылыққа қатынасы 24% құрайды (5.8в сурет). Осы GCD деректеріне сәйкес келетін Рагон графигі 8.8 г суретте көрсетілген. Графикте жалпы электрохимиялық жүйелермен қатар белгілі авторлардың нәтижелері (5.8 г-суреттегі 1-4 қисықтар сәйкесінше [149-152]) біздің конденсатордың көрсетішімен [124] салыстыру мақсатында берілген. Суреттен осы жұмыстағы конденсатордың меншікті қуаты жоғары, ал энергиясы берілген авторлар нәтижелерімен салыстырғанда төменірек екені көрініп тұр.



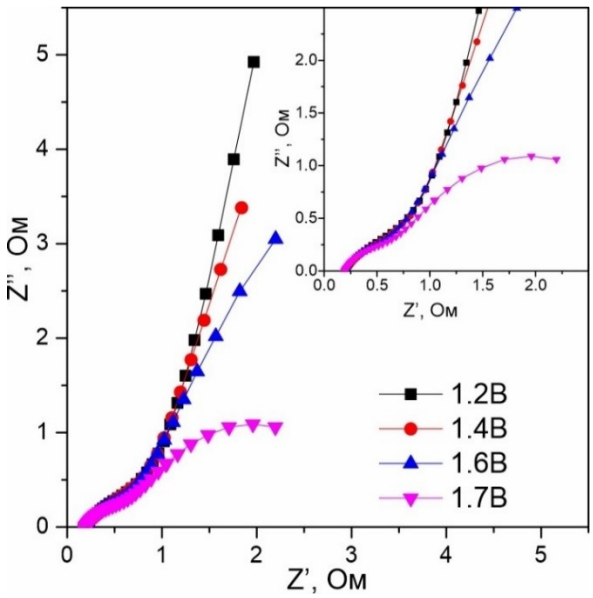
Сурет 5.8 – #Co50 симметриялы конденсаторының 0,1 В/с жылдамдықтағы CV (а) және GCD қисықтары (б); меншікті сыйымдылығының ток тығыздығына тәуелділігі (в); Рагон графигі (г)

Суперконденсаторлардың циклдық тұрақтылығы оларды қолдануда өте маңызды сипаттамасы болып табылады. Ол 0 – 1,5 В кернеу аймағында Co@AC композиттік конденсаторының GCD өлшеу әдісімен анықталды. 5.9-суретте көрсетілгендей, разрядтау уақыты да, зарядтау уақыты да аздап ұлғаяды; яғни сыйымдылық 20 мың циклдан кейін шамалы артады. Кірістірмеде 100 және 20 000-шы циклдар үшін GCD қисықтары көрсетілген, ол нәтижелер массасы 8 мг конденсатор үшін 50 мА тогы кезінде жазылған. Бұл Co@AC симметриялы композитті суперконденсатордың тамаша циклдық тұрақтылығын көрсетеді.



Сурет 5.9 – #Co50 симметриялы конденсаторының циклдық тұрақтылығы. Кірістірмеде 100 және 20 000-шы циклдар үшін GCD қисықтары көрсетілген.

Жиілігі 0,1–5 × 10^4 Гц аймағындағы айнымалы токтың симметриялы құрамдас конденсаторы үшін Найквист графигі 5.10-суретте көрсетілген. Көрініп тұрғандай, Найквистің графиктері заряд тасымалдау кедергісіне немесе ішкі кедергіге сәйкес келетін жоғары жиілікті жарты шеңберді қамтиды [144]. Жоғары жиіліктерде Z’ осі бойынша ауытқуы 0,19 Ом құрайды және ол электролит пен байланыстардың тізбекті кедергісіне сәйкес келеді. Төменгі жиіліктегі Найквист графигінің 1,2 В кернеудегі тік сызығы кернеу мәні өскен сайын жарты шеңберге ұқсап майыса бастайды, яғни 1,4 В кернеуден бастап судың ыдырау реакциясы байқалады [153].



Сурет 5.10 – #Co50 симметриялы конденсаторының әртүрлі потенциалдар аумағында алынған 0.1–5 × 10^4 Гц жиіліктегі Найквист графигі

Осы жұмыста қолданылған синтез әдісі белсендірілген көмір мен кобальт/кобальт оксиді қоспасынан тұратын композит алуға мүмкіндік береді. Бұл композит суперконденсатор электродын жасау үшін тиімді қасиеттерге ие. Қолданылатын синтез әдісі сыйымдылықтың бастапқы ерітіндідегі кобальт құрамына сызықтық тәуелділігін қамтамасыз етеді, бұл қажетті меншікті сыйымдылыққа қол жеткізуге және симметриялы конденсаторды дайындау үшін жарамды материал жасауға мүмкіндік береді. Композитті дайындағаннан кейін синтезделген үлгілердегі кобальт негізінен металл бөлшектер түрінде болады, мұны рентгенография нәтижелері және комбинациялық шашырауы спектріндегі кобальт оксидінің әлсіз қарқындылығы дәлелдейді. Металл кобальттың нанобөлшектері кобальт ацетатын жоғары температурада өңдеу инертті атмосферада жүргізілетіндіктен пайда болады, ал көміртекті орта оның тотықсызданuына ықпал етеді. Рентгенография нәтижелері Co@AC композитінде кобальт негізінен металл түрінде екенін көрсетеді. CoO және Co_3O_4 оксидтерінің концентрациясы төмен және олар нанобөлшектердің бетінде орналасқан. Теріс кернеулер аймағында сыйымдылық белсендірілген көмірмен анықталады. Алайда оң кернеулер аймағында кобальт оксидінің өз қабатының, сондай-ақ кобальт нанобөлшектерінің in situ тотығуынан алынатын қабаттың арқасында электродтардың квазисыйымдылық сипаты байқалады. Бұл Co@AC электродының сыйымдылығын едәуір арттырады.

Кобальт бөлшектерінің in situ тотығуы CV өлшегеннен кейін CoO фазасына қатысты Co_3O_4 фазасының өсуін көрсететін Co@AC электродтарының рентгенография нәтижелерімен көрсетіледі. XPS спектрлері жаңа синтезделген үлгілердегі Co^{2+} күйі Co^{3+} -тен басым екенін көрсетеді (5.5-сурет), яғни CoO фазасы алдын ала дайындалған үлгілердің бетінде басым болады. CV өлшеуден кейінгі XPS спектрлері таза кобальт пен кобальт оксидінің XPS спектрлерінен ерекшеленеді және in situ тотығуына байланысты Co_3O_4 спектрлерімен үйлеседі. Композиттің жоғары ток жүктемесі белсендірілген көмір нанобөлшектерінің шағын өлшемдерімен (40-50 нм) қамтамасыз етіледі, олар сериялық кедергісі төмен жоғары өткізгіштік матрицаны жасайды. Матрицаға енгізілген кобальт бөлшектерінің күшті механикалық байланысы Co@AC конденсаторының тамаша циклдік тұрақтылығын қамтамасыз етеді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық зерттеулер нәтижелері бойынша қысқаша қорытынды: Электродқа арналған материал ретінде белсендірілген көмірге графен, кобальт оксиді, күміс наножіпшелері секілді қоспаларды қосу арқылы оны беріктендіру және электрхимиялық қасиеттерін жақсарту жұмыстары жүргізілді. Осы орайда метал/метал оксидтерін алудың пиролиз, химиялық фазадан тұндыру секілді бірқатар синтездеу әдістері зерттелді. Және симметриялы суперконденсатор жасауға арналған, құрамында кобальт оксиді бар белсендірілген көмір синтезделді және олардың электрхимиялық қасиеттері зерттелді. Жұмысты орындау барысында келесідей қорытындылар жасалды:

1. Кобальт ацетатының сулы ерітіндісінен алынған аэрозольдер пиролизі әдісі арқылы кобальт оксиді бөлшектерін алу әдістемесі зерттелді. Синтез параметрлерінің және сутегі атмосферасында тотықсыздандыру режимдерінің бөлшектің морфологиясына, құрылымдық сипаттамаларына және электрхимиялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Синтез барысында бастапқы кобальт ацетатының ерітіндідегі концентрациясы және синтез температурасы артқан сайын алынған Co_3O_4 бөлшектердің өлшемдері де артатыны анықталды. Алынған бөлшектер нанокристаллиттерден тұрады, олардың орташа өлшемі синтез температурасына байланысты 30-100 нм.
2. Co_3O_4 ұнтақтарын H_2-өңдеу меншікті сыйымдылықты ~90 Ф/г-нан ~ 500 Ф/г-ға дейін 4-5 есе арттыруға мүмкіндік береді. Ал тотықсызданған бөлшектер негізіндегі электродтардың циклдық тұрақтылығы 1000 цикл ішінде 95% -ға дейін сақталады.
3. Co_3O_4 наноұнтақтарын химиялық тұндыру әдісімен синтездеу әдістемесі зерттелді. Алынған нанобөлшектердің орташа өлшемі аудада күйдіру температурасына байланысты 6-17 нм екені анықталды.
4. Химиялық тұндыру әдісімен синтезделген Co_3O_4 нанобөлшектерінің H_2-өңдеу әдісі әзірленді, электрохимиялық белсенділіктің ұлғаю әсеріне қол жеткізу үшін тотықсыздандырудың оңтайлы температурасы 275 °C болып табылатыны көрсетілді. Одан төмен температура өңдеу уақытының ұзаруын талап етеді, ал одан жоғары температура нанобөлшектердің агломерациясына, олардың өлшемдерінің ұлғаюына және меншікті сыйымдылығының төмендеуіне себеп болады. Бұл ретте H_2-өңдеудің оңтайлы ұзақтығы 1 сағатқа дейінгі интервал болып табылады, одан да ұзақ уақыт термоөңдеу бөлшектің беттік ауданын азайта отырып, электрод құрамындағы полимерге кері әсер етеді.
5. Химиялық тұндыру әдісімен алынған Co_3O_4 нанобөлшектерінен жасалған және H_2-өңдеу әдісімен модификацияланған электродтар электрохимиялық белсенділіктің 4 еседен жоғары артқанын көрсетеді, бұл ретте электродтың құрылымы бұзылмайды және оның электр кедергісі артпайды. Тотықсызданудан кейін электродтың сыйымдылығы 85.8 Ф/г –нан 403.8 Ф/г-ға дейін артқаны байқалады.

6. Co_3O_4 электродтарын тотықсыздандыру барысында байқалатын Co_3O_4 фазадан CoO фазасына ауысу, тотықсыздануда орын алатын CoO - Co_3O_4 кері ауысу процестері нанобөлшектердің беткі бөлігінің белсендірілуіне және оттегі кемтіктерінің түзілуіне алып келетіндігі анықталды.

7. Оң электроды белсендірілген көмірден және теріс электроды тотықсыздандырылған Co_3O_4 нанобөлшектерінен тұратын гибридті конденсатор дайындау әдістемесі зерттелді. Алынған конденсатордың циклдық вольтамперметрия әдісімен анықталған 8 мВ/с жылдамдықтағы сыйымдылығы 2.08 Ф/см^2 болды және гальваностатикалық заряд-разряд әдісімен 20 мА/см^2 ток тығыздықта өлшенген конденсатор 2.04 Ф/см^2 жақсы көрсеткішке ие болды.

8. Симметриялы суперконденсаторға арналған Co@AC композитін резорцин-формальдегид аэрогелінен синтездеу әдістемесі зерттелінді. Аэрогель ерітіндісінің компоненттерінің оңтайлы массалық қатынастары анықталды.

9. Теріс кернеулер аумағында Co@AC композитінің сыйымдылық қасиеттері композит құрамындағы көміртегі матрицасының сыйымдылық қасиеттерімен анықталады, ал оң кернеулер аумағында көміртегі матрицасындағы кобальт қоспаларының концентрациясына байланысты болады.

10. Синтез барысында кобальт ацетатының концентрациясын басқара отырып, қажетті сыйымдылыққа ие электрод алу мүмкіндігіне қол жеткізілді, симметриялық конденсаторды оңтайландыру мүмкіндігі артты.

11. Синтезделген Co@AC композитінен жасалған симметриялық конденсатор 66 Ф/г сыйымдылықты көрсетті, сондай-ақ 10 000 сынақ циклынан кейін сыйымдылықтың толықтай сақталғаны анықталды, бұл кобальт бөлшектерінің көміртегі матрицасымен күшті байланысын көрсетеді.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. A.K. Shukla, A.Banerjee, M.K. Ravikumar, Electrochemical Capacitors: Technical Challenges And Prognosis For Future Markets , Electrochimica Acta 84 (2012) 165–173.

2. B.E Conway. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2nd Edition, 1999.

3. C.D. Lokhande, D.P. Dubal, OH-Shim Joo, Metal oxide thin film based supercapacitors: Current Applied Physics 11 (2011) 255-270.

4. Peter J. Hall, Mojitaba Mirzaeian, S. Isobel Fletcher, Energy storage in electrochemical capacitors-designing functional materials to improve performance: Energy Environ Sci 3 (2010) 1238-1251.

5. Wang. G, Zhang. L, Zhang J, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors: Chemical Society Reviews 41 (2012) 797-828.

6. Feng L., Zhu. Y, Ding. H, Recent progress in nickel-based materials for high performance pseudocapacitor electrodes: Journal of Power Sources 267 (2014) 430-444.

7. H.E. Becker, Low voltage electrolytic capacitor, U.S Patent: 2 (1957) 800 616.

8. B. E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors: J. Power Sources 66 (1997) 1-14.

9. L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes: Chemical Society Reviews 38 (2009) 2520-2531.

10. Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene: Science 332 (2011) 1537-1541.

11. P. simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors: Nature materials 7 (2008) 845-853.

12. E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application: Physical chemistry chemical physics 9 (2007) 1774-1785.

13. J. P. Zheng, T. R. Jowt, The Limitations of Energy Densily for Electrochemical Capacitors, Journal of The Electrochemical Society: 144 (1997) 2026-2031.

14. Y.M. Volfkovich, T.M. Serdyuk, Electrochemical Capacitors: Russian Journal of Electrochemistry 38 (2002) 935-958.

15. W. Kim, M.Y. Kang, J.B. Joo, Preparation of ordered mesoporous carbon nanopipes with controlled nitrogen species for application in electrical double-layer capacitors: J. Power Sources 195 (2010) 2125-2129.

16. L. Hao, B. Luo, X. Li, Terephthalonitrile-derived nitrogen-rich networks for high performance supercapacitors: Energy & Environmental Science 5 (2012) 9747-9751

17. B.E. Conway, Transition from Supercapacitor to Battery Behavior in Electrochemical Energy Storage: Journal of The Electrochemical Society 138 (1991) 1539-1548

18. L.G. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte: C. R. Acad. Sci. III 149 (1909) 457-468.

19. D.L. Chapman, A Contribution to the Theory of Electrocapillarity: Philosophical Magazine Series 148 (1913) 475-481.

20. Sparnaay, M.J., The electric double layer, vol. 4, 1st ed., Pergamon Press (Aust.) Pty. Ltd., Sydney, 1972.

21. M. Matsumoto, Electrocapillarity and double layer structure in Electrical phenomena at interfaces: fundamentals, measurements, and applications, vol. 76, Surfactant science series, H. Ohshima, & Furusawa, K., Ed., 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998, pp. 87-99.

22. V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage: Energy & Environmental Science, 7 (2014) 1597-1614.

23.Z. Tian, C. Xu, J. Li, G. Zhu, Z. Shi, Y. Lin, Self-assembled free-standing graphene oxide fibers: ACS applied materials & interfaces 5 (2013) 1489-1493.

24.Yang C-S, Jang YS, Jeong HK. Bamboo-based activated carbon for supercapacitor application: Curr Appl Phys 14 (2014) 1616-1620.

25. He X, Ling P, Qiu J, Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density: J Power Sources 240 (2013) 109-113.

26. D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times: Bioresour Technol 99 (2008) 6809-6816.

27. Y. Su, I. Zhitomirsky, Electrophoretic Nanotechnology of Composite Electrodes for Electrochemical Supercapacitors: Journal of Physical Chemistry B 117 (2013) 1563 1570.

28. F. Meng, Y. Ding, Sub-micrometer-thick all-solid-state supercapacitors with high power and energy densities: Advanced materials 23 (2011) 4098-4102.

29. Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, Progress of electrochemical capacitor electrode materials A review: International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 4889-4899.

30. G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors: Electrochimica Acta 53 (2008) 2210-2216.

31. V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte: Applied Physics. A 82 (2006) 567-573.

32. M. Zhi, C. Xiang, J. Li, Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors a review: Nanoscale 5 (2013) 72-88.

33. R. Warren, F. Sammoura, F. Tounsi, M. Sanghadasa, and L. Lin, "Highly active ruthenium oxide coating via ALD and electrochemical activation in

supercapacitor applications," Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, pp. 15568-15575, 2015.

34. X. Zhang, X. Sun, H. Zhang, C. Li, and Y. Ma, "Comparative performance of birnessite-type MnO 2 nanoplates and octahedral molecular sieve (OMS-5) nanobelts of manganese dioxide as electrode materials for supercapacitor application," Electrochimica Acta, vol. 132, pp. 315-322, 2014.

35. N. Duraisamy, A. Numan, S. O. Fatin, K. Ramesh, and S. Ramesh, "Facile sonochemical synthesis of nanostructured NiO with different particle sizes and its electrochemical properties for supercapacitor application," Journal of colloid and interface science, vol. 471, pp. 136-144, 2016.

36. A. M. Abdalla, R. P. Sahu, C. J. Wallar, R. Chen, I. Zhitomirsky, and I. K. Puri, "Nickel oxide nanotube synthesis using multiwalled carbon nanotubes as sacrificial templates for supercapacitor application," Nanotechnology, vol. 28, p. 075603, 2017.

37. K. C. Liu and M. A. Anderson, "Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors," Journal of the Electrochemical Society, vol. 143, pp. 124-130, 1996.

38. Z. Zhu, J. Ping, X. Huang, J. Hu, Q. Chen, X. Ji, et al., "Hexagonal nickel oxide nanoplate-based electrochemical supercapacitor," Journal of Materials Science, vol. 47, pp. 503-507, 2012.

39. Y. Fu, J. Song, Y. Zhu, and C. Cao, "High-performance supercapacitor electrode based on amorphous mesoporous Ni (OH) 2 nanoboxes," Journal of Power Sources, vol. 262, pp. 344- 348, 2014

40. T.-C. Liu, W. Pell, and B. Conway, "Stages in the development of thick cobalt oxide films exhibiting reversible redox behavior and pseudocapacitance," Electrochimica Acta, vol. 44, pp. 2829-2842, 1999.

41. S.-C. Kim, Y.-K. Park, B. H. Kim, K.-H. An, H. Lee, S.-J. Lee, et al., "Tin Oxide/Carbon Nanocomposites as the Electrode Material for Supercapacitors Using a Liquid Phase Plasma Method," Journal of nanoscience and nanotechnology, vol. 17, pp. 2578-2581, 2017.

42. Y. Wang, X. Xiao, H. Xue, and H. Pang, "Zinc Oxide Based Composite Materials for Advanced Supercapacitors," ChemistrySelect, vol. 3, pp. 550-565, 2018.

43. H. Xiao, W. Guo, B. Sun, M. Pei, and G. Zhou, "Mesoporous TiO2 and Co-doped TiO2 nanotubes/reduced graphene oxide composites as electrodes for supercapacitors," Electrochimica Acta, vol. 190, pp. 104-117, 2016.

44. V. Sahu, S. Goel, A. K. Tomar, G. Singh, and R. K. Sharma, "Graphene nanoribbons@ vanadium oxide nanostrips for supercapacitive energy storage," Electrochimica Acta, vol. 230, pp. 255-264, 2017.

45. G. Navathe, D. Patil, P. Jadhav, D. Awale, A. Teli, S. Bhise, et al., "Rapid synthesis of nanostructured copper oxide for electrochemical supercapacitor based on novel [HPMIM][Cl] ionic liquid," Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 738, pp. 170-175, 2015.

46. Y. Zeng, M. Yu, Y. Meng, P. Fang, X. Lu, and Y. Tong, "Iron-based supercapacitor electrodes: advances and challenges," Advanced Energy Materials, vol. 6, p. 1601053, 2016.

47. R. Wang, Y. Lu, L. Zhou, Y. Han, J. Ye, W. Xu, et al., "Oxygen-deficient tungsten oxide nanorods with high crystallinity: Promising stable anode for asymmetric supercapacitors," Electrochimica Acta, vol. 283, pp. 639-645, 2018.

48. Q. Meng, K. Cai, Y. Chen, and L. Chen, "Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials," Nano Energy, vol. 36, pp. 268-285, 2017.

49. R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, and J. Fricke, "High surface area carbon aerogels for supercapacitors," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 225, pp. 81-85, 1998.

50. H. Pan, J. Li, and Y. Feng, "Carbon nanotubes for supercapacitor," Nanoscale research letters, vol. 5, p. 654, 2010.

51. C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, "Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density," Nano letters, vol. 10, pp. 4863-4868, 2010.

52. H. Shen, E. Liu, X. Xiang, Z. Huang, Y. Tian, Y. Wu, et al., "A novel activated carbon for supercapacitors," Materials Research Bulletin, vol. 47, pp. 662-666, 2012.

53. Pandolfo and A. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," Journal of power sources, vol. 157, pp. 11-27, 2006.

54. P. J. Hall, M. Mirzaeian, S. I. Fletcher, F. B. Sillars, A. J. Rennie, G. O. Shitta-Bey, et al., "Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance," Energy & Environmental Science, vol. 3, pp. 1238-1251, 2010.

55. C. Ma, Y. Li, J. Shi, Y. Song, and L. Liu, "High-performance supercapacitor electrodes based on porous flexible carbon nanofiber paper treated by surface chemical etching," Chemical Engineering Journal, vol. 249, pp. 216-225, 2014.

56. S. Mulik and C. Sotiriou-Leventis, "Resorcinol–formaldehyde aerogels," in Aerogels handbook, ed: Springer, 2011, pp. 215-234.

57. S. Dorcheh and M. Abbasi, "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization," Journal of materials processing technology, vol. 199, pp. 10-26, 2008.

58. L. I. Grishechko, G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, B. N. Kuznetsov, and A. Celzard, "Lignin–phenol–formaldehyde aerogels and cryogels," Microporous and Mesoporous Materials, vol. 168, pp. 19-29, 2013.

59. R. Pekala, "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde," Journal of materials science, vol. 24, pp. 3221-3227, 1989.

60. M. Mirzaeian and P. J. Hall, "The control of porosity at nano scale in resorcinol formaldehyde carbon aerogels," Journal of materials science, vol. 44, pp. 2705-2713, 2009.

61. M. Mirzaeian and P. J. Hall, "Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries," Electrochimica Acta, vol. 54, pp. 7444- 7451, 2009.

62. M. Mirzaeian and P. J. Hall, "Nano structure carbons for energy storage in lithium oxygen batteries," in Sustainable Power Generation and Supply, 2009. SUPERGEN'09. International Conference on, 2009, pp. 1-10.

63. F. B. Sillars, S. I. Fletcher, M. Mirzaeian, and P. J. Hall, "Effect of activated carbon xerogel pore size on the capacitance performance of ionic liquid electrolytes," Energy & Environmental Science, vol. 4, pp. 695-706, 2011.

64. L.-Z. Fan, T.-T. Chen, W.-L. Song, X. Li, and S. Zhang, "High nitrogen-containing cotton derived 3D porous carbon frameworks for high-performance supercapacitors," Scientific reports, vol. 5, 2015.

65. D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, and E. Diamadopoulos, "Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times," Bioresource technology, vol. 99, pp. 6809-6816, 2008.

66. C.-S. Yang, Y. S. Jang, and H. K. Jeong, "Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications," Current Applied Physics, vol. 14, pp. 1616-1620, 2014.

67. S. Yu, D. Liu, S. Zhao, B. Bao, C. Jin, W. Huang, et al., "Synthesis of wood derived nitrogen-doped porous carbon–polyaniline composites for supercapacitor electrode materials," RSC Advances, vol. 5, pp. 30943-30949, 2015.

68. X. He, P. Ling, J. Qiu, M. Yu, X. Zhang, C. Yu, et al., "Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density," Journal of Power Sources, vol. 240, pp. 109-113, 2013.

69. P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," Nature materials, vol. 7, pp. 845-854, 2008.

70. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, R. Menendez, et al., "Activated carbon produced from Sasol-Lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in supercapacitors," Carbon, vol. 44, pp. 441-446, 2006.

71. N. Yusof and A. Ismail, "Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)- based carbon fiber and activated carbon fiber: A review," Journal of Analytical and Applied pyrolysis, vol. 93, pp. 1-13, 2012.

72. Nishino, I. Tanahashi, and A. Yoshida, "Activated carbon fiber," ed: Google Patents, 1988.

73. C.-I. Su, C.-M. Wang, K.-W. Lu, and W.-C. Shih, "Evaluation of activated carbon fiber applied in supercapacitor electrodes," Fibers and Polymers, vol. 15, pp. 1708-1714, 2014. 167

74. N. Diez, P. Díaz, P. Álvarez, Z. González, M. Granda, C. Blanco, et al., "Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors," Materials Letters, vol. 136, pp. 214-217, 2014.

75. Z. Jin, X. Yan, Y. Yu, and G. Zhao, "Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors," Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, pp. 11706-11715, 2014.

76. P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, "Where do batteries end and supercapacitors begin" Science Magazine, vol. 343, pp. pp. 1210-1211, 2014

77. E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," Carbon, vol. 39, pp. 937-950, 2001

78. G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao, and Y. Cui, "Hybrid nanostructured materials for high performance electrochemical capacitors," Nano Energy, vol. 2, pp. 213-234, 2013

79. R. Liu, J. Duay, T. Lane, and S. B. Lee, "Synthesis and characterization of RuO 2/poly (3, 4- ethylenedioxythiophene) composite nanotubes for supercapacitors," Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 12, pp. 4309-4316, 2010.

80. W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, et al., "Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors," Scientific reports, vol. 4, 2014.

81. Y. J. Lee, H. W. Park, S. Park, and I. K. Song, "Electrochemical properties of Mn-doped activated carbon aerogel as electrode material for supercapacitor," Current Applied Physics, vol. 12, pp. 233-237, 2012.

82. G. Yu, L. Hu, M. Vosgueritchian, H. Wang, X. Xie, J. R. McDonough, et al., "Solution-processed graphene/MnO2 nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors," Nano Letters, vol. 11, pp. 2905-2911, 2011.

83. B. Wei, L. Wang, Q. Miao, Y. Yuan, P. Dong, R. Vajtai, et al., "Fabrication of manganese oxide/three-dimensional reduced graphene oxide composites as the supercapacitors by a reverse microemulsion method," Carbon, vol. 85, pp. 249-260, 2015.

84. R. R. Salunkhe, Y. H. Lee, K. H. Chang, J. M. Li, P. Simon, J. Tang, et al., "Nanoarchitectured Graphene-Based Supercapacitors for Next-Generation Energy-Storage Applications," Chemistry-A European Journal, vol. 20, pp. 13838-13852, 2014. 170

85. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, et al., "Electric field effect in atomically thin carbon films," science, vol. 306, pp. 666-669, 2004.

86. H. Wu, D. He, Y. S. Wang, M. Fu, Z. L. Liu, J. Wang, et al., "Graphene as the electrode material in supercapacitors," in Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon (IVESC), 2010 8th International, 2010, pp. 465-466.

87. K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, et al., "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," Nature materials, vol. 8, pp. 203-207, 2009.

88. N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, and S. Xu, "Large scale synthesis of N-doped multilayered graphene sheets by simple arc-discharge method," Carbon, vol. 48, pp. 255-259, 2010.

89. R. Kitaura, Y. Miyata, R. Xiang, J. Hone, J. Kong, R. S. Ruoff, et al., "Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene and Related Materials," Journal of the Physical Society of Japan, vol. 84, p. 121013, 2015.

90. D. Chen, L. Tang, and J. Li, "Graphene-based materials in electrochemistry," Chemical Society Reviews, vol. 39, pp. 3157-3180, 2010

91. J. Hu, Z. Kang, F. Li, and X. Huang, "Graphene with three-dimensional architecture for high performance supercapacitor," Carbon, vol. 67, pp. 221-229, 2014.

92. D. Antiohos, M. S. Romano, J. M. Razal, S. Beirne, P. Aitchison, A. I. Minett, et al., "Performance enhancement of single-walled nanotube–microwave exfoliated graphene oxide composite electrodes using a stacked electrode configuration," Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, pp. 14835-14843, 2014.

93. P. J. Harris, "New perspectives on the structure of graphitic carbons," Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, vol. 30, pp. 235-253, 2005

94. D. Crawford and D. Johnson, "High-resolution electron microscopy of high-modulus carbon fibres," Journal of Microscopy, vol. 94, pp. 51-62, 1971.

95. L. Ban, D. Crawford, and H. Marsh, "Lattice-resolution electron microscopy in structural studies of non-graphitizing carbons from polyvinylidene chloride (PVDC)," Journal of Applied Crystallography, vol. 8, pp. 415-420, 1975.

96. H. Marsh and F. R. Reinoso, Activated carbon: Elsevier, 2006.

97. J. Dıaz-Terán, D. Nevskaia, J. Fierro, A. Lopez-Peinado, and A. Jerez, "Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD," Microporous and mesoporous materials, vol. 60, pp. 173-181, 2003

98. T. J. Bandosz, Activated carbon surfaces in environmental remediation vol. 7: Elsevier, 2006.

99. M. Mirzaeian, A. A. Ogwu, H. F. Jirandehi, S. Aidarova, Z. Ospanova, and N. Tsendzughul, "Surface characteristics of silver oxide thin film electrodes for supercapacitor applications," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016.

100. H. Jeon, J. H. Han, D. M. Yu, J. Y. Lee, T.-H. Kim, and Y. T. Hong, "Synthesis of mesoporous reduced graphene oxide by Zn particles for electrodes of supercapacitor in ionic liquid electrolyte," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 45, pp. 105-110, 2017.

101. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, D. Sun, X. Han, J. Qiao, et al., Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors: CRC Press, 2016.

102. T. G. Yun, M. Oh, L. Hu, S. Hyun, and S. M. Han, "Enhancement of electrochemical performance of textile based supercapacitor using mechanical pre-straining," Journal of Power Sources, vol. 244, pp. 783-791, 2013.

103. C. Ramasamy, J. P. del Val, and M. Anderson, "An analysis of ethylene glycol-aqueous based electrolyte system for supercapacitor applications," Journal of Power Sources, vol. 248, pp. 370-377, 2014.

104. Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Capacitance of twodimensional titanium carbide (MXene) and MXene/carbon

nanotube composites in organic electrolytes," Journal of Power Sources, vol. 306, pp. 510-515, 2016.

105. G. Moussa, C. M. Ghimbeu, P.-L. Taberna, P. Simon, and C. Vix-Guterl, "Relationship between the carbon nano-onions (CNOs) surface chemistry/defects and their capacitance in aqueous and organic electrolytes," Carbon, vol. 105, pp. 628-637, 2016.

106. W. Qian, F. Sun, Y. Xu, L. Qiu, C. Liu, S. Wang, et al., "Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors," Energy & Environmental Science, vol. 7, pp. 379-386, 2014

107. A. W. Adamson and A. P. Gast, "Physical chemistry of surfaces," 1967.

108. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density vol. 16: Springer Science & Business Media, 2012.

109. I. Shabbir and M. Mirzaeian, "Feasibility analysis of different cogeneration systems for a paper mill to improve its energy efficiency," international journal of hydrogen energy, vol. 41, pp. 16535-16548, 2016.

110. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, and H. Salzberg, "Adsorption surface area and porosity," Journal of The Electrochemical Society, vol. 114, pp. 279C-279C, 1967.

111. J. B. Condon, Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory: Elsevier, 2006.

112. M. Dubinin, "Physical adsorption of gases and vapors in micropores," in Progress in surface and membrane science. vol. 9, ed: Elsevier, 1975, pp. 1-70.

113. M. Donohue and G. Aranovich, "A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids," Fluid Phase Equilibria, vol. 158, pp. 557-563, 1999.

114. M. Thommes, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials," Chemie Ingenieur Technik, vol. 82, pp. 1059-1073, 2010.

115. J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications: Academic press, 2013.

116. K. S. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," Pure and applied chemistry, vol. 57, pp. 603-619, 1985

117. Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Импедансная спектроскопия: теория и применение. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 156 с.

118. M. D. Stoller and R. S. Ruoff, "Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors," Energy & Environmental Science, vol. 3, pp. 1294-1301, 2010.

119. Нұрболат Ш.Т., Жұмаханов Ж., Нургалиева К.К. Изготовление углеродных электродов для суперконденсаторов // "ФАРАБИ ӘЛЕМІ" халықаралық студенттер мен жас ғалымдар ғылыми конференциясы, 6-8 апреля, 2021 г. 101.

120. Y.-H. Chang, Y.-C. Lu and K.-S. Chou, Chem. Lett., 2011, 40, 1352–1353.

121. S.-H. Zhang, Z.-Y. Jiang, Z.-X. Xie, X. Xu, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 9416–9421.

122. D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen and R. Jiang, J. Mater. Sci.:Mater. Electron., 2011, 22, 6–13.

123. Ш.Т. Нурболат, Ж.К.Калкозова, Х.А.Абдуллин Синтез серебряных нитей для армирования электродов на основе углеродных материалов // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, 22-24 ноября, 2021г. с.52.

124. K. A. Abdullin, M. T. Gabdullin, Z. K. Kalkozova, S.T. Nurbolat, M. Mirzaeian. Symmetrical Composite Supercapacitor Based on Activated Carbon and Cobalt Nanoparticles with High Cyclic Stability and Current Load. *Energies* **2023**, *16*(11), 4287

125. Nurbolat S., Gabdullin M., Kalkozova Z., Mirzaeian M., Abdullin K. Capacitive electrodes based on a combination of activated carbon and graphene *Physical Sciences and Technology*, 2022, 9(2), с 18–24.

126. Williamson, G.; Hall, W. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram. Acta Metall. 1953, 1, 22–31.

127. Hadjiev, V.G.; Iliev, M.N.; Vergilov, I.V. The Raman spectra of Co3O4 . J. Phys. C Solid State Phys. 1988, 21, L199–L201.

128. Gallant, D.; Pézolet, M.; Simard, S. Optical and physical properties of cobalt oxide films electrogenerated in bicarbonate aqueous media. J. Phys. Chem. 2006, 110, 6871–6880.

129. Lorite, I.; Romero, J.J.; Fernández, J.F. Effects of the agglomeration state on the Raman properties of Co3O4 nanoparticles. J. Raman Spectrosc. 2012, 43, 1443–1448.

130. Liu, Y.-C.; Koza, J.A.; Switzer, J.A. Conversion of electrodeposited Co(OH)2 to CoOOH and Co3O4 , and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction. Electrochim. Acta 2014, 140, 359–365.

131. Rivas-Murias, B.; Salgueiriño, V. Thermodynamic CoO– Co3O4 crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedronshaped nanocrystals. J. Raman Spectrosc. 2017, 48, 837–841.

132. Ravindra, A.V.; Behera, B.C.; Padhan, P.; Lebedev, O.I.; Prellier, W. Tailoring of crystal phase and Nel temperature of cobalt monoxides nanocrystals with synthetic approach conditions. J. Appl. Phys. 2014, 116, 033912.

133. Samal, R.; Dash, B.; Sarangi, C.K.; Sanjay, K.; Subbaiah, T.; Senanayake, G.; Minakshi, M. Influence of synthesis temperature on the growth and surface morphology of Co3O4 nanocubes for supercapacitor applications. Nanomaterials 2017, 7, 356.

134. Premlatha, S.; Chandrasekaran, M.; Bapu, G.N.K.R. Preparation of cobalt-RuO2 nanocomposite modified electrode for highly sensitive and selective determination of hydroxylamine. Sens. Actuators B 2017, 252, 375–384.

135. Hao, Y.; Wang, H.; Hu, Z.; Gan, L.; Xu, Z. Facile synthesis of mesoporous cobalt oxide rugby balls for electrochemical energy storage. New J. Chem. 2015, 39, 68–71.

136. Shyryn Nurbolat, Zharkyn Zhumakhanov, Zhanar Kalkozova, Khabibulla Abdullin ZnO-CoO Nanopowders for Asymmetric Supercapacitors // The 8 th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2020). –2020. –P. 72.

137. Нұрболат, Ш., Жумаханов, Ж., Калкозова, Ж., Мирзайан, М., Абдуллин, Х. (2021). Структурные и оптические свойства нанопорошков ZnO-CoO. Engineering Journal of Satbayev University, 143(3), 99–105.

138. A.A. Markhabayeva, M.B. Baidilda, Sh.T. Nurbolat, Zh.K. Kalkozova, R.R. Nemkayeva, Kh.A. Abdullin Comparison of electrochemical characteristics of NiCo2O4 and NiCo2S4 nanostructures for supercapacitors Bulletin of the Karaganda University 2022 3(107)

139. Gomez-Meier, H.; Vilche, J.; Arvia, A. The electrochemical behaviour of cobalt in alkaline solutions Part I. The potentiodynamic response in the potential region of the Co/CoO couple. J. Electroanal. Chem. 1982, 134, 251–272.

140. Meier, H.; Vilche, J.; Arvia, A. The electrochemical behaviour of cobalt in alkaline solutions part II. The potentiodynamic response of Co(OH)2 electrodes. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1982, 138, 367–379.

141. Chu, H.; Zhu, Y.; Fang, T.; Hua, J.; Qiu, S.; Liu, H.; Qin, L.; Wei, Q.; Zou, Y.; Xiang, C.; et al. Solvothermal synthesis of cobalt nickel layered double hydroxides with a three-dimensional nanopetal structure for high-performance supercapacitors. Sustain. Energy Fuels 2020, 4, 337–346

142. Babar, P.; Lokhande, A.; Pawar, S.M.; Gang, M.; Jo, E.; Go, C.; Suryawanshi, M.P.; Kim, J.-H.; Pawar, S. Electrocatalytic performance evaluation of cobalt hydroxide and cobalt oxide thin films for oxygen evolution reaction. Appl. Surf. Sci. 2018, 427, 253–259

143. M. Mirzaeian, N. Akhanova, M. Gabdullin, Z. Kalkozova, A. Tulegenova, S. Nurbolat, K. Abdullin. Improvement of the Pseudocapacitive Performance of Cobalt Oxide-Based Electrodes for Electrochemical Capacitors. Energies 2020, 13(19), 5228.

144. Mei, B.-A.; Munteshari, O.; Lau, J.; Dunn, B.; Pilon, L. Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. J. Phys. Chem. C 2018, 122, 194–206.

145. Rivas-Murias, B.; Salgueiriño, V. Thermodynamic CoO–Co3O4 crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahe-dronshaped nanocrystals. J. Raman Spectrosc. 2017, 48, 837–841.

146. Ravindra, A.V.; Behera, B.C.; Padhan, P.; Lebedev, O.I.; Prellier, W. Tailoring of crystal phase and Nel temperature of cobalt monoxides nanocrystals with synthetic approach conditions. J. Appl. Phys. 2014, 116, 033912.

147. Biesinger, M.C.; Payne, B.P.; Grosvenor, A.P.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row

transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. Appl. Surf. Sci. 2011, 257, 2717–2730.

148. Abdullin, K., Gabdullin, M.; Kalkozova, Z., Nurbolat, S., Mirzaeian, M. Efficient Recovery Annealing of the Pseudocapacitive Electrode with a High Loading of Cobalt Oxide Nanoparticles for Hybrid Supercapacitor Applications. *Nanomaterials* 2022, *12*(20), 3669

149. Rahul R. Salunkhe, Jing Tang, Yuichiro Kamachi, Teruyuki Nakato, Jung Ho Kim, and Yusuke Yamauchi. Asymmetric Supercapacitors Using 3D Nanoporous Carbon and Cobalt Oxide Electrodes Synthesized from a Single Metal–Organic Framework //ACS Nano. –2015. –Vol.9. –P.6288–6296.

150. Tang Z., Tang C. H., Gong H. A High Energy Density Asymmetric Supercapacitor from Nano-Architectured Ni(OH)2/Carbon Nanotube Electrodes // Adv. Funct. Mater. –2012. –Vol.22. –P.1272–1278.

151. Peng Y.J., Wu T.H., Hsu C.T., Li S.M., Chen M.G., Hu C.C. Electrochemical Characteristics of the Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube/Polypyrrole Composites for Aqueous Asymmetric Supercapacitors // J. Power Sources. –2014. –Vol.272. –P.970–978.

152. Li H.B., Yu M.H., Wang F.X., Liu P., Liang Y., Xiao J., Wang C.X., Tong Y.X., Yang G. W. Amorphous Nickel Hydroxide Nanospheres with Ultrahigh Capacitance and Energy Density as Electrochemical Pseudocapacitor Materials // Nat. Commun. –2013. –Vol.4. –P.1894.

153. Nunes, W.G.; Freitas, B.G.A.; Beraldo, R.M.; Filho, R.M. A rational experimental approach to identify correctly the working voltage window of aqueous-based supercapacitors. Sci. Rep. 2020, 10, 19195.

ҚОСЫМША А

Жарияланымдар тізімі

1. Mirzaeian M., Akhanova N., Gabdullin M., S.T. Nurbolat, Abdullin K. Improvement of the pseudocapacitive performance of cobalt oxide-based electrodes for electrochemical capacitors Energies 2020, 13(19), 5228. doi.org/10.3390/en13195228

Q2 CiteScore 5.5; percentile 73%

2. Abdullin K.A., Gabdullin M.T., Kalkozova Z.K., S.T. Nurbolat, Mirzaeian M. Efficient Recovery Annealing of the Pseudocapacitive Electrode with a High Loading of Cobalt Oxide Nanoparticles for Hybrid Supercapacitor Applications Nanomaterials 2022, 12(20), 3669; doi.org/10.3390/nano12203669

Q2 CiteScore 7.4; percentile 78%

3. Abdullin K.A., Gabdullin M.T., Kalkozova Z.K., S.T. Nurbolat, Mirzaeian M. Symmetrical Composite Supercapacitor Based on Activated Carbon and Cobalt Nanoparticles with High Cyclic Stability and Current Load Energies 2023, 16(11),4287; doi.org/10.3390/en16114287

Q2 CiteScore 5.5; percentile 73%

4. Nurbolat S., Gabdullin M., Kalkozova Z., Mirzaeian M., Abdullin K. Capacitive electrodes based on a combination of activated carbon and graphene Physical Sciences and Technology, 2022, 9(2), c 18–24 doi.org/10.26577/phst.2022.v9.i2.03

5. Нұрболат Ш., Жумаханов Ж., Калкозова Ж., Мирзайан М., Абдуллин Х. Структурные и оптические свойства нанопорошков ZnO-CoO. Engineering Journal of Satbayev University, 2021 143(3), 99–105. doi.org/10.51301/vest.su.2021i3.14

6. A.A. Markhabayeva, M.B. Baidilda, Sh.T. Nurbolat, Zh.K. Kalkozova, R.R. Nemkayeva, Kh.A. Abdullin Comparison of electrochemical characteristics of NiCo2O4 and NiCo2S4 nanostructures for supercapacitors Bulletin of the Karaganda University 2022 3(107) doi.org/10.31489/2022ph3/36-42

7. S. Nurbolat, Z. Zhumakhanov, Z. Kalkozova, K. Abdullin ZnO-CoO Nanopowders for Asymmetric Supercapacitors. The 8th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2020), 6 august. P.72.

8. Ш.Т. Нурболат, Ж.К.Калкозова, Х.А.Абдуллин Синтез серебряных нитей для армирования электродов на основе углеродных материалов. Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, 22-24 ноября, 2021г. с.52

9. Нұрболат Ш.Т., Жұмаханов Ж., Нургалиева К.К. Изготовление углеродных электродов для суперконденсаторов. "ФАРАБИ ӘЛЕМІ" халықаралық студенттер мен жас ғалымдар ғылыми конференциясы, 6-8 сәуір, 2021 ж. 101.