

## Анотація

*Старчук Ю.Ю.* Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокompозиту  $\text{NiWO}_4/\text{C}$ . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2023.

Результатом дисертаційної роботи є встановлення закономірностей впливу синтезу та модифікації матеріалів на їхні структурно-морфологічні, фізичні та питомі електрохімічні характеристики.

У першому розділі дисертації проведено критичний аналіз літературних джерел, описано класифікацію пристроїв накопичення енергії, їхні характеристики, переваги та недоліки. Також розглянуто вибір оптимальних електродних матеріалів для цих пристроїв. Описано механізми накопичення енергії в таких пристроях, зокрема накопичення енергії подвійним електричним шаром (ПЕШ) та внаслідок швидких фарадеївських реакцій. Розглянуто різні класи електродних матеріалів, які застосовуються в пристроях накопичення енергії, зокрема перспективи використання вуглецевих матеріалів в пристроях накопичення енергії. Також розглянуто перспективи використання вольфрамату нікелю, як електродного матеріалу для пристроїв накопичення енергії у складі композиту  $\text{NiWO}_4$ / пористий вуглецевий матеріал (ПВМ).

В другому розділі дисертації розглянуто експериментальні методи дослідження матеріалів. Для кожного методу наведено його теоретичні основи, принцип дії та характеристики обладнання, які використовувалися під час експериментальних досліджень. Розглянуто такі методи: X-променева дифрактометрія (дозволяє визначити фазовий склад, структурні особливості, параметри елементарної комірки, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) матеріалів; адсорбційна порометрія (дозволяє вимірювати питому площу поверхні, тип пор та розподіл пор за розмірами за допомогою адсорбції-десорбції газу на поверхні матеріалу); імпедансна спектроскопія (аналізує частотну залежність питомої провідності матеріалу, виявляє домінуючі механізми перенесення заряду); раманівська спектроскопія (дає змогу визначити структурні

характеристики матеріалів за їхніми спектрами, зокрема положення, ширину та інтенсивність певних піків); потенціодинамічний та гальваностатичний методи дослідження (дозволяють визначити питому ємність матеріалу за його циклами зарядки-розрядки, механізми накопичення енергії та співвідношення електростатичної та фарадеївської складових ємностей).

У третьому розділі описано методики отримання вольфрамату нікелю та пористих вуглецевих матеріалів. Для отримання вольфрамату нікелю було використано два методи синтезу: метод співосадження та гідротермальний метод синтезу з використанням поверхнево-активної речовини (ПАР). За допомогою X-променевої дифрактометрії встановлено, що отримані матеріали є аморфними. Отриманий вольфрамат нікелю додатково піддавався термічному відпалу за температурив інтервалі 860-890 К. Після відпалу матеріал кристалізувався, що підтверджує X-променева дифрактометрія. Дифракційні піки, що присутні на дифрактограмі, відповідають вольфрамату нікелю з бази даних кристалічних структур. Вольфрамат нікелю, отриманий методом співосадження, мав кращі питомі електрохімічні характеристики, тому він додатково піддавався лазерному опроміненню, ультразвуковій модифікації та сумісній дії ультразвукової та лазерної модифікацій. Хімічний склад отриманого методом співосадження  $\text{NiWO}_4$  та модифікованого лазером  $\text{NiWO}_4$  уточнювали за допомогою X-променевофлуоресцентного (ПФА) аналізу. ПФА аналіз показав, що відсотковий склад елементів (Ni, W, O) після лазерного опромінення не змінився. Проведені порометричні дослідження шляхом аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту для  $\text{NiWO}_4$ , отриманого методом співосадження та після ультразвукової і лазерної модифікацій. Ультразвукова модифікація сприяє збільшенню кількості пор та появі поррозмірами 3-4 нм та 24-27 нм. Ці мікропори утворюються на стику частинок матеріалу. При цьому, загальний об'єм пор зростає на 46%, що позитивно впливає на електрохімічні властивості. Для  $\text{NiWO}_4$  отримано раманівські спектри(спектри комбінаційного розсіювання КРС). Для  $\text{NiWO}_4$ отриманого методом співосадження спостерігається одна смуга при  $955 \text{ см}^{-1}$ , наявність якої пояснюється подвійними зв'язками W=O (вольфрам–кисень) на поверхні частинок. Ймовірною причиною спостережуваної інтенсивної моди

є ефекти поверхневої реконструкції, які пов'язані з впливом Лапласівського тиску, що може бути опосередкованим свідченням слабкої агрегації частинок, як у вихідному матеріалі, так і в матеріалі після лазерної та ультразвукової обробок. Відпал призводить до зміни структурного впорядкування в приповерхневій зоні наночастинок вольфрамату нікелю, що відображається на раман спектрах.

Вуглецеві матеріали були отримані з фенолформальдегідних смол (ФС) та рослинної сировини (РС) шляхом карбонізації та активації гідроксидом калію.

Проведено порометричні дослідження вуглецевого матеріалу (ФС) методом адсорбції/десорбції азоту та визначено питому площу поверхні, яка становить 1200-1300 м<sup>2</sup>/г, залежно від вихідного матеріалу, з якого був отриманий пористий вуглецевий матеріал.

Отриманий нанопористий вуглецевий матеріал із РС піддавався багаторазовій термохімічній активації. Досліджено вплив багаторазової хімічної активації на морфологію, пористу структуру та електрохімічні властивості цього матеріалу. Результати дослідження показують, що нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), хімічно активований 4-5 разів, має найбільшу питому площу поверхні ( $S_{\text{ВЕТ}} = 1286 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та розвинену систему пор і відповідний розподіл пор за розмірами.

У четвертому розділі дисертації описано електрохімічні дослідження отриманих матеріалів та сформовано гібридні суперконденсатори на їхній основі.

Досліджено електрохімічні властивості НВМ, NiWO<sub>4</sub> та композитів на їх основі потенціодинамічним, гальваностатичним та імпедансним методами. Багаторазова хімічна активація покращує питомі електрохімічні характеристики вуглецевого матеріалу (РС), а саме: максимальне значення питомої ємності при струмах розряду 1 мА сягає 183 Ф/г, і цей показник є вдвічі вищим, ніж для одноразово активованого вуглецевого матеріалу.

Досліджено електрохімічні властивості NiWO<sub>4</sub>, отриманого методом співосадження та гідротермальним методом з використанням ПАР. Питома ємність при швидкості сканування 1 мВ/с для NiWO<sub>4</sub> отриманого методом

співосадження становить 102 Ф/г. Дане значення в декілька разів перевищує аналогічне для  $\text{NiWO}_4$ , отриманого гідротермальним методом з використанням ПАР. Термічний відпал отриманих матеріалів призвів до зменшення питомої ємності. Спостерігається падіння величини ємності, яке пов'язане з кристалізацією структури та зменшенням питомої площі матеріалу, яка доступна для електрохімічних реакцій. Дані значення питомих ємностей є надто малими для доцільності використання термічно відпаленого  $\text{NiWO}_4$  в якості електродів для суперконденсаторів.

$\text{NiWO}_4$ , отриманий методом співосадження, піддавали дії ультразвукової та лазерної модифікацій. Результати показують, що  $\text{NiWO}_4$ , підданий лазерному опроміненню, протягом 180с показав вищі питомі характеристики, ніж вихідний матеріал. А саме, при струмі розряду 1 мА у  $\text{NiWO}_4$  питома ємність відповідних пристроїв сягає 153 Ф/г, і це значення на 48% вище, ніж у вихідного матеріалу. Більш високі питомі характеристики модифікованого лазером  $\text{NiWO}_4$  обумовлені здатністю матеріалу краще взаємодіяти з йонами електроліту за рахунок проходження швидких окисно-відновних реакцій і ємності подвійного електричного шару, що підтверджено імпедансними дослідженнями.

Результати дослідження показують, що модифікований ультразвуком  $\text{NiWO}_4$  та підданий лазерному опроміненню протягом 420 с має найбільшу ємність 520 Ф/г при струмі розряду 1 мА. Дане значення ємності є вищим у 2.5 разів, ніж для модифікованого ультразвуком  $\text{NiWO}_4$ , та у 3.4 разів вищим, ніж для  $\text{NiWO}_4$ , отриманого методом співосадження. Підвищення ємності модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням  $\text{NiWO}_4$  є результатом стимулювання швидких окисно-відновних реакцій, що підтверджується імпедансними дослідженнями. На основі отриманих матеріалів було сформовано композити  $\text{NiWO}_4/\text{C}$ . Найбільшого значення ємність досягала, коли співвідношення між компонентами композиту  $\text{NiWO}_4/\text{C}$  становило 80:20. Апробовано використання даних матеріалів, як електродів гібридних суперконденсаторів (ГК), в якості аноду та катоду відповідно. Сформовано гібридну електрохімічну систему типу НВМ/КОН/ $\text{NiWO}_4/\text{C}$ . Використання такої системи дозволяє підвищити робочий діапазон напруги ГК на основі водних

електролітів з 0-1 В до 0,6-1,6 В, а отже й підвищити енергетичні характеристики одиної комірки більше, ніж удвічі. Було здійснено розділення ємності на ПЕШ та фарадеївську складові шляхом аналізу залежності ємностей від швидкості сканування. Відношення складових даних ємностей становить 25% і 75% відповідно.

**Ключові слова:** Пористий вуглецевий матеріал, вольфрамат нікелю, фарадеївські редокс-реакції, водний електроліт, лазерне опромінення, ультразвукова модифікація, хімічна активація, імпедансна спектроскопія, питома ємність, пристрої збереження електрохімічної енергії, гібридні електрохімічні суперконденсатори, раманівська спектроскопія.

### **Abstract**

*Starchuk Yu.Yu.* Synthesis, structure, physical and electrochemical properties of NiWO<sub>4</sub>/C nanocomposite. – Qualifying Scientific Work on the Rights of Manuscript.

Dissertation for Obtaining the Degree of Doctor of Philosophy, Specialization 105 – Applied Physics and Nanomaterials. – Vasyl Stephanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2023.

The result of the dissertation work is the establishment of regularities of influence of synthesis and modification of materials on their structural-morphological, physical and specific electrochemical characteristics.

In the first chapter of the dissertation provides a critical analysis of literary sources, describes the classification of energy storage devices, their characteristics, advantages and disadvantages. The optimal electrode materials for these devices are also considered. The mechanisms of energy storage in such devices are described, including energy storage by a double electric layer (DEL) and due to fast Faraday reactions. Various classes of electrode materials used in energy storage devices are considered, in particular, the prospects for using carbon materials in energy storage devices. The prospects for using nickel tungstate as an electrode material for energy storage devices in the composition of NiWO<sub>4</sub> / porous carbon material (PCM) are also considered.

The second chapter of the dissertation deals with experimental methods of materials research. For each method, its theoretical basis, principle of operation and characteristics of the equipment used during experimental studies are given. The following methods were considered: X-ray diffractometry (allows to determine the phase composition, structural features, parameters of the unit cell, the size of the regions of coherent scattering) of materials; adsorption porometry (allows to measure the specific surface area, type of pores and size distribution of pores by means of gas adsorption-desorption on the surface of the material); Impedance spectroscopy (analyzes the frequency dependence of the specific conductivity of the material, reveals the dominant charge transfer mechanisms); Raman spectroscopy (makes it possible to determine the structural characteristics of materials by their spectra, in particular the position, width and intensity of certain peaks); Potentiodynamic and galvanostatic methods of research (allow to determine the specific capacity of the material based on its charge-discharge cycles, mechanisms of energy accumulation and the ratio of electrostatic and Faraday component capacities);

The third chapter describes methods of obtaining nickel tungstate and porous carbon materials. Two methods were used to obtain nickel tungstate: the coprecipitation method and the hydrothermal synthesis method using surface-active substances (surfactants). Using X-ray diffractometry, it was established that the materials obtained are amorphous. The resulting nickel tungstate was additionally subjected to thermal annealing at temperatures in the range of 860-890 K. After annealing, the material crystallized, which was confirmed by X-ray diffractometry. Diffraction peaks present in the diffraction pattern correspond to nickel tungstate from the database of crystal structures. The nickel tungstate obtained by coprecipitation had better specific electrochemical characteristics, so it was additionally subjected to laser irradiation, ultrasonic modification, and the combined effect of ultrasonic and laser modifications. The chemical composition of  $\text{NiWO}_4$  obtained by coprecipitation and after laser-modified  $\text{NiWO}_4$  was determined using X-ray fluorescence analysis. X-ray fluorescence analysis showed that the percentage composition of elements (Ni, W, O) did not change after laser irradiation. Porometric studies were carried out by analyzing nitrogen adsorption/desorption isotherms for  $\text{NiWO}_4$  obtained by coprecipitation and

after laser and ultrasonic modifications. Ultrasonic modification contributes to increase the number of pores with sizes of 3-4 nm and 24-27 nm. These micropores are formed at the junction of material particles. At the same time, the total pore volume increases by 46%, which positively affects the electrochemical properties. Raman spectra were obtained for NiWO<sub>4</sub>. For NiWO<sub>4</sub> obtained by coprecipitation, one band is observed at 955 cm<sup>-1</sup>, the presence of which is explained by double bonds W=O (tungsten–oxygen) on the surface of the particles. The probable cause of the observed intense mode is the surface reconstruction effects, which are related to the influence of the Laplacian pressure, which may be an indirect indication of the weak aggregation of particles, both in the original material and in the material after laser and ultrasonic modification. Annealing leads to a change in the structural arrangement in the near-surface zone of nickel tungstate nanoparticles, which is reflected in Raman spectra.

Carbon materials were obtained from phenol-formaldehyde resins (PF) and plant materials (PM) by carbonization and activation with potassium hydroxide.

Porometric studies of carbon material (CM) by the method of nitrogen adsorption/desorption was carried out and the specific surface area was determined, which is 1200-1300 m<sup>2</sup>/g, depending on the source material from which the porous carbon material was obtained.

The obtained nanoporous carbon material with PM was subjected to repeated thermochemical activation. The effect of repeated chemical activation on the morphology, porous structure, and electrochemical properties of this material was investigated. The results of the study show that the nanoporous carbon material (NCM), chemically activated 4-5 times, has the largest specific surface area ( $S_{\text{BET}} = 1286 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and a developed pore system and corresponding pore size distribution.

In the fourth chapter of the dissertation, electrochemical studies of the obtained materials are described and hybrid supercapacitors are formed on their basis.

Electrochemical properties of NCM and NiWO<sub>4</sub> were studied by potentiodynamic, galvanostatic and impedance methods. Repeated chemical activation improves the specific electrochemical characteristics of the carbon material (PM), namely: the maximum value of the specific capacitance at 1 mA discharge currents is 183 F/g, which is twice that of the one-time activated carbon material.

The electrochemical properties of NiWO<sub>4</sub> obtained by coprecipitation and hydrothermal methods using surfactants were studied. The specific capacitance at a scanning speed of 1 mV/s for NiWO<sub>4</sub> obtained by the coprecipitation method, is 102 F/g. This value is several times higher than that for NiWO<sub>4</sub> obtained by the hydrothermal method using surfactants. Thermal annealing of the obtained materials led to a decrease in specific capacity. A drop in the capacity is observed, which is associated with the crystallization of the structure and a decrease in the specific area of the material that is available for electrochemical reactions. These values of specific capacities are too small for the expediency of using thermochemically annealed NiWO<sub>4</sub> as electrodes for supercapacitors.

NiWO<sub>4</sub> obtained by coprecipitation was subjected to ultrasonic and laser modifications. The results show that NiWO<sub>4</sub> exposed to laser irradiation for 180 s showed higher specific characteristics than the original material. Namely, at a discharge current of 1 mA in NiWO<sub>4</sub>, the specific capacity of the corresponding devices reaches 153 F/g, and this value is 48% higher than that of the original material. The higher specific characteristics of laser-modified NiWO<sub>4</sub> are due to the ability of the material to better interact with the ions of the electrolyte due to rapid redox reactions and the capacity of the electric double layer, which is confirmed by impedance studies.

The results of the study show that NiWO<sub>4</sub> modified by ultrasonic and subjected to laser irradiation for 420 s has the highest capacity of 520 F/g at a discharge current of 1 mA. This capacitance value is 2.5 times higher than that of ultrasonically modified NiWO<sub>4</sub> and 3.4 times higher than that of NiWO<sub>4</sub> obtained by coprecipitation. The increase in capacity of NiWO<sub>4</sub> modified by ultrasonic and laser irradiation is the result of stimulation of fast redox reactions, which is confirmed by impedance studies. NiWO<sub>4</sub>/C composites were formed on the basis of the obtained materials. The capacity reached its highest value when the ratio between the components of the NiWO<sub>4</sub>/C composite was 80:20. The use of these materials as electrodes of hybrid supercapacitors (HS) as anode and cathode, respectively, was tested. A hybrid electrochemical system of the NCM/KOH/ NiWO<sub>4</sub>/C type was formed. The use of such a system makes it possible to increase the working voltage range of HS based on aqueous electrolytes from 0-1 V to 0.6-1.6 V, and therefore to increase the energy



characteristics of the unit cell more than twice. Separation of capacitance into DEL and Faraday components was carried out by analyzing the dependence of capacitance on scanning speed. The ratio of the components of these capacities is 25% and 75%, respectively.

**Keywords:** Porous carbon material, nickel tungstate, Faradaic redox reactions, Aqueous electrolyte, Laser irradiation, Ultrasonic modification, Chemical activation, Impedance Spectroscopy, Specific capacitance, Electrochemical energy storage devices, Hybrid electrochemical supercapacitors, Raman spectroscopy.

## Перелік основних публікацій за темою дисертаційного дослідження

1. RachiyB.I., StarchukYu.Yu., KolkovskyyP.I., BudzulyakI.M., YablonL.S., KotsyubynskyV.O., MorushkoO.V., KhemiyO.M. Accumulation of Charge Mechanisms in Electrochemical Systems Based on Carbon and Nickel Tungstate.*Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020. Vol.56, No.6. P. 697-703.

DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375520060149>

URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85098445801&partnerID=MN8TOARS>

2. BudzulyakI.M., KhemiiO.M., MorushkoO.V., PopovychD.I., StarchukYu., YablonL.S.. Electrochemical Properties of  $\beta$  -Hydroxide Nickel/Carbon Composites.*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*.2019.Vol. 17, Iss. 4. P. 689-700.

DOI: <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.689>

URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85097210577&partnerID=MN8TOARS>

3. StarchukYu.Yu., RachiyB.I., BudzulyakI.M., KolkovskyyP.I., Ivanichok N.Ya. Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed based on carbon and nickel tungstate. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol. 13, No 6. P. 06021.

DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(6\).06021](https://doi.org/10.21272/jnep.13(6).06021)

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85123515220&origin=resultslist&sort=plf-f>

4. StarchukYu.,PopovychO., RachiyB., BudzulyakI. Structure and Electrochemical Properties of Laser-Modified NiWO<sub>4</sub>.*Journal of Nano Research*. 2022. Vol. 73, P. 51-57.

DOI: <https://doi.org/10.4028/p-zsl471>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85130617421&origin=resultslist&sort=plf-f/>

5. StarchukYu., IvanichokN., BudzulyakI., SklepovaS-V, PopovychO., KolkovskyyP. Electrochemical properties of nanoporous carbon material subjected to

multiple chemical activation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2022. Vol. 30, Iss. 9. P. 936-941.

DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2022.2043285>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85125697198&origin=resultslist&sort=plf-f>

6. Starchuk Yu., Budzulyak I., Popovych O., Rachiy B., Yablon L. Electrochemical behavior of NiWO<sub>4</sub> modified by ultrasonic and laser irradiation». *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2023. Vol. 31 – Iss. 5. P. 459-463.

DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2023.2179039>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85148355987&origin=resultslist&sort=plf-f>