Міністерство освіти і науки України
Національний університет "Львівська політехніка"

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Венгрин Богдан Ярославович

УДК 53.091; 538.971

ДИСЕРТАЦІЯ
МЕХАНІЗМИ ВПЛИВУ ФРАКТАЛЬНОЇ БУДОВИ І ДОМІШКОВОЇ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ТОПОЛОГІЇ НАНОПОРИСТИХ БІОВУГЛЕЦІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ НА ЇХНІЙ МЕЖІ З ЕЛЕКТРОЛІТОМ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Б.Я. Венгрин
(підпис)

Науковий керівник Григорчак Іван Іванович, доктор технічних наук, професор

ЛЬВІВ – 2017

АНОТАЦІЯ

Венгрин Б.Я. Механізми впливу фрактальної будови і домішкової енергетичної топології нанопористих біовуглеців на ефективність накопичення енергії на їхній межі з електролітом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків (105 – Прикладна фізика та наноматеріали). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

Високопористі біовуглецеві матеріали, отримувані шляхом активаційної карбонізації природної сировини, знаходять широке практичне застосування. Це пов’язано з їхніми унікальними властивостями. Нанопористі біовуглеці є невідємною складової в пристроях генерування, перетворення і накопичення електричної енергії. Суттєве підвищення їхньої ефективності в значній мірі залежить від біовуглецевих матеріал, які відігріють роль активного матеріалу.

Робота присвячена встановленню фізичних закономірностей впливу домішкової енергетичної топології та фрактальної будови нанопористих вуглецевих матеріалів на процеси ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії на їхній межі з електролітом, з’ясуванню їх співвідносного вкладу та знаходження технологічних умов забезпечення їх спряження, що на практиці дозволило б суттєво покращити параметри молекулярних накопичувачів енергії і псевдоконденсаторів.

Перший розділ роботи містить огляд літературних джерел за темою дисертації. Подано загальну характеристику будови і фізичних властивостей нанопористих вуглеців та методів їхньої активаційної модифікації. Проаналізовано основні способи отримання активованих вуглецевих матеріалів та їхні характеристики.

Другий розділ роботи присвячено опису та аналізу сучасних експериментальних методів досліджень. Особливу увагу зосереджено на

прямих методах ідентифікації домішкового складу і енергетичної електронної структури, відповідно електронній скануючій та рентгеноелектроноемісійній спектроскопії.

Для зміни фрактальної будови і домішкової енергетичної топології нанопористих біовуглецiв було використано ультразвукову та інтеркаляційну активаційні модифікації. В якості досліджуваних об'єктів служили нанопористі біовуглеці, отримані активаційною карбонізацією деревини та фруктових кісточок. Вони відносяться до аморфних напівпровідників з концентрацією делокалізованих носіїв на 4-5 порядків меншою від металевих фаз.

У третьому розділі дисертації розглянуто вплив поля ультразвукової хвилі на біовуглецеві матеріали з нанопористою структурою. Ультразвукове опромінення біовуглецевого матеріалу проводили частотою 22 кГц за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т у рідинному середовищі. Варіативними параметрами була тривалість опромінення та об'єм диспергаційного середовища.

Було встановлено, що вплив ультразвукового опромінення на процеси поляризації об'ємного заряду подвійного електричного шару, сформованого на межі розділу нанопористого вуглецю з електролітом полягає у безпосередньому перерозподілі домішок та власних дефектів, і як наслідок у модифікації домішкової енергетичної топології та впливі на перколяційну рухливість через ультразвукову модифікацію фрактальної структури. Тобто, при деяких режимах ультразвукового опромінення ріст питомої ємності зумовлений збільшенням перколяційної рухливості для певної фрактальної будови.

Зясувалося, що вплив ультразвукового опромінення на псевдоємнісне накопичення енергії залежить від режимів його проведення: кавітаційного чи докавітаційного. У від'ємній області поляризації довготривале докавітаційне ультразвукове опромінення (на відміну від кавітаційного) активованого біовуглецю призводить до псевдоємнісного накопичення електричної енергії. В додатній області потенціалів докавітаційні режими забезпечують зростання потужності відповідних іоністорів. Було встановлено, що у обидвох випадках

фізичний механізм спостережуваних змін пов’язаний з рухом рівня Фермі у областях з більшою густиною станів.

З’ясовано, що ультразвуковий вплив на системи з нанопористою геометрією є ефективним методом керування їх електронними властивостями. Такий підхід дає змогу суттєвим чином підвищити питомі енергію та потужність молекулярних накопичувачів енергії.

В четвертому розділі роботи запропоновано інтеркаляційний механізм модифікації пористих біовуглецевих матеріалів. Суть інтеркаляційного механізму модифікації пористих біовуглецевих матеріалів полягає у впровадженні в їхні субнанопори та графітизовані області (вміст яких може сягати 30%) разом з $(HSO_4)^-$ - аніонами і катіонів Ni^{2+}, Fe^{2+} чи Er^{2+}.

Значну увагу присвячено знаходженню фізичних критеріїв спряження пористої структури вуглецевих матеріалів з їх електронною будовою задля покращення кінетики поляризації об’ємного заряду у подвійному електричному шарі межі його розділу з електролітом та його щільності при запропонованому інтеркаляційному механізмі модифікації.

Нікель-інтеркаляційне модифікування призводить до суттєвого росту питомої поверхні за рахунок зменшення розмірів графітових нанокластерів, як первинних часток фрактальних агрегатів. Разом з тим спостерігається сильне зростання концентрації вільних носіїв, що спричиняє ріст питомої ємності та зменшення послідовного опору.

Коінтеркаляція залізом як і у випадку нікелю суттєвим чином збільшує питому ємність за рахунок як зростання активної поверхні, так і сильного росту концентрації вільних носіїв, викликаного двічі іонізованим станом Fe^{2+}.

Впровадження *3d* чи *4f* металів в вуглецеві матеріали спричиняє сильне зростання концентрації вільних носіїв, яке за рахунок зменшення радіуса екранування Томаса-Фермі зумовлює падіння кулонівського відштовхування між поверхневими адсорбованими йонами, тобто спричиняє ріст питомої ємності та зменшення послідовного опору.

У п'ятому розділі досліджено фізичні механізми розблокування "ідеально" поляризовуваної межі розділу з електролітом на основі чого розроблено супрамолекулярний дизайн структур для його реалізації. Запропоновано новий підхід до розблокування "ідеально" поляризованої межі поділу нанопористого вуглецю з електролітами, який полягає не у підборі параметрів фаз і величин прикладених потенціалі, а у модифікації енергетичного спектру шляхом ієрархіризації його структури.

Розв’язано задачу спряження ємнісного накопичення та фарадеєвського генерування енергії в єдиному пристрої. Це було досягнуто шляхом формування активного електроду у вигляді супрамолекулярного комплексу C<18-краун-ефір-6>, в якому органічний рецептор впроваджений у нано/мезопори активованого вугілля. Було показано, що фарадеєвське генерування енергії відбувається при низьких додатніх потенціалах, а ємнісне при вищих. В результаті було досягнуто значення еквівалентної питомої ємності фарадеєвського процесу ~ 13350 Ф/г, а нефарадеєвського ~ 80 Ф/г.

Ультразвукове опромінення призводить до росту струмів обміну на міжфазній межі супрамолекулярних ансамблів і до 20% росту густини накопиченого заряду.

ABSTRACT

Venhryn B.Ya. The Influence mechanisms of fractal structure and impurity energetic topology of nonporous bio carbons on the effectiveness of energy accumulation at their boundary with electrolyte. – Manuscript copyright.

Thesis for the Candidate of Physics and Mathematics Sciences Degree (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics (105 – Applied Physics and Nanomaterials). – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2017.

High-porosity biocarbon materials, obtained by activating carbonization of natural raw materials, have a wide practical application. This is due to their unique properties. Nanoporous biocarbon is an integral part of the component of the device of generation, conversion and accumulation of electrical energy. Significant increase in their effectiveness largely depends on the biocarbon material, which is an active material.

The work is devoted to the establishment of physical laws influence of impurity energy topology and fractal structure of nanoporous carbon materials on the processes of capacitive and pseudo-capacitive energy accumulation at the interface with the electrolyte; clarification their relative contribution and finding the technological conditions for ensuring their coupling, which in practice would significantly improve the parameters of molecular energy storage and pseudo-capacitors.

The first section provides an overview of the literature on the topic of the thesis. The general description of the structure and physical properties of nanoporous carbon and activation methods for their modification is presented. The basic methods of obtaining the activated carbon materials and their characteristics are analyzed.

The second section is devoted to the description and analysis of modern experimental research methods. Particular attention is focused on direct methods for the identification of the impurity composition and the energy electronic structure, respectively, electronic scanning and X-ray electron emission spectroscopy.

Ultrasonic and intercalation activation modifications are used to change the fractal structure and the impurity energy topology of nanoporous biocarbon. As investigated objects nanoporous biocarbon, obtained by activating carbonization of wood and fruit stones, are used. They refer to amorphous semiconductors with a concentration of delocalized carriers by 4-5 orders of magnitude smaller than the metal phases.

In the third section of the dissertation, the influence of the field of ultrasonic wave on biocarbon materials with nanoporous structure is considered. Ultrasonic treatment (22 kHz frequency) of biocarbon material was carried out in an ultrasonic dispersant UZDN-2T in liquid medium. Variable parameters are the duration of treatment and the amount of dispersed medium.

It is established that the influence of ultrasonic irradiation on the processes of polarization of the volume charge of an electric double layer, formed on the interface between nanoporous carbon and electrolyte, is in the direct redistribution of impurities and intrinsic defects, and, as a consequence, in modification of the impurity energy topology and the effect on percolation mobility through ultrasonic modification fractal structure. That is, under the some modes of ultrasounic treatment, the growing in specific capacitance is due to an increase in percolation mobility for a certain fractal structure.

It is found that the influence of ultrasonic treatment on pseudo-capacitive energy storage depends on it mode: cavitation or precavitational. In the negative region of polarization, long-term precavitation ultrasonic treatment (as opposed to cavitation) of activated biocarbon leads to pseudo-capacitive accumulation of electrical energy. In the positive region of potentials the precavitational modes provide an increase in the power of the supercapacitors. It is established that in both cases the physical mechanism of the observed changes is related to the Fermi level motion in regions with a higher state density.

It is found that ultrasonic influence on systems with nanoporous geometry is an effective method of controlling their electronic properties. This approach makes it

possible to substantially increase the specific energy and the power of molecular energy stores.

In the fourth section of the work, an intercalation mechanism for the modification of porous biocarbon materials is proposed. The essence of the intercalation mechanism for the modification of porous biocarbon materials is in introduction into their subnanopores and graphitized regions (which content reaches to 30%) together with $(HSO_4)^-$ - anions and cations of Ni^{2+}, Fe^{2+} or Er^{2+}.

Special attention is devoted to finding physical criteria of combination the porous structure of carbon materials with their electronic structure to improve the kinetics of volume charge polarization in electric double layer, formed on its interface with the electrolyte, and its density, under the proposed mechanism of intercalation modification.

Nickel-intercalation modification leads to a significant increase in the specific surface due to the reduction of the size of graphite nanoclusters, as the primary particles of fractal aggregates. At the same time, a strong increase in the concentration of free carriers, which causes the growth of specific capacity and the reduction of consistent resistance, is observed.

Co-intercalation with Iron, as in the case of Nickel, substantially increases the specific capacity due to both the growth of the active surface and the strong growth of the concentration of free carriers, caused by the double ionized state of Fe^{2+}.

The introduction of *3d* or *4f* metals into carbon materials results in a strong increase in the concentration of free carriers, which reduces the Coulomb repulsion between the surface adsorbed ions (causing the growth of specific capacitance and reducing successive resistance) by decreasing the Thomas-Fermi shielding radius.

In the fifth section, the physical mechanisms of unlocking the "perfect" polarized interface of nanoporous carbon with electrolytes are studied. On the basis of this the supramolecular design of structures for its realization is developed. A new approach is proposed to unlock the "perfect" polarized interface of nanoporous carbon with electrolytes. This approach is not in the selection of phase parameters

and applied potential values, but in modification of the energy spectrum by hierarchy of its structure.

The problem of conjugation of capacitive accumulation and Faraday energy generation in a single device is solved. This is achieved by forming an active electrode as a supramolecular complex C<18-crown-ether-6>, in which the organic receptor is introduced into the nano / mesoporous activated carbon. It is shown that Faraday power generation occurs at low positive potentials and capacity one - at high levels. As a result, the value of the equivalent specific capacity of the Faraday process is ~ 13350 F/g, and non Faraday ~ 80 F/g.

Ultrasonic treatment leads to an increase in exchange currents on the boundary of supramolecular ensembles and up to 20% increase in the density of accumulated charge.

Keywords: Intercalation; Ultrasonic Modification; Small Angle X Ray Scattering; Nyquist Plot; Nanocluster; Nanoporous Carbon; Supercapacitor.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Венгрин Б.Я.** Пориста структура, розмірні ефекти та асиметрія катодно-анодної поляризації вуглецевих матеріалів у конденсаторах з подвійним електричним шаром/ **Б.Я. Венгрин**, Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, І.М. Бордун// Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія "Електроніка". – 2004. – № 513. – С. 8-15.

2. Бахматюк Б.П. Вплив морфології електрода на параметри подвійного електричного шару/ Б.П. Бахматюк, **Б.Я. Венгрин**, Р.Я. Швець// Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія "Електроніка". – 2006. – № 558. – С. 29-35.

3. **Венгрин Б.Я.** Процеси анодної і катодної поляризації супрамолекулярного ієрархічного ансамблю С<18-Краун-ефір-6> та параметри іоністорів на його основі/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, О.В. Балабан// Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – № 2. – С. 504-507.

4. Bakhmatyuk B.P. Intercalation pseudo-capacitance in carbon systems of energy storage/ B.P. Bakhmatyuk, **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, S.I. Mudry// Reviews on Advanced Materials Science. – 2007. – **14**. – P. 151-156.

5. Bakhmatyuk B.P. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices/ B.P. Bakhmatyuk, **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, Yu.O. Kulyk// Electrochimica Acta. – 2007. – **52**. – P. 6604-6610.

6. **Venhryn B.Ya.** Porous structure of carbon-based materials studied by means of X-ray small angle scattering method/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, R.Ya. Shvets// Optica Applicata. – 2008. – **38**. – P. 119-125.

7. Bakhmatyuk B.P. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors/ B.P. Bakhmatyuk, **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, M.M. Micov// Journal of Power Sources. – 2008. – **180**. – P. 890-895.

8. **Venhryn B.Ya.** Changes in the fractal and electronic structures of activated carbons produced by ultrasonic radiation and the effect on their performance in supercapacitors/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Z.A. Stotsko, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, V.V. Strelchuk, S.I. Budzulyak, G.I. Dovbeshko, O.M. Fesenko// Archives of Materials Science and Engineering. – 2012. – **57**. – P. 28-37.

9. **Venhryn B.Ya.** Improvement of Supercapacitor Parameters by Nickel Ion Intercalation into Activated Carbon/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry// Materials Science-Poland. – 2013. – **31**. – P. 126-132.

10. **Venhryn B.Ya.** The effect of ultrasonic and HNO_3 treatment of activated carbon from fruit stones on capacitive and pseudocapacitive energy storage in electrochemical supercapacitors/ **B.Ya. Venhryn**, Z.A. Stotsko, I.I. Grygorchak, B.P. Bakhmatyuk, S.I. Mudry// Ultrasonic Sonochemistry. – 2013. – **20**. – P. 1302-1307.

11. **Venhryn B.Ya.** Fe^{2+}- and Er^{2+}-intercalative Modification of Fractal and Electron Structure of Activated Carbon and Its Influence on Supercapacitor Parameters/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, V.V. Strelchuk, S.I. Budzulyak, G.I. Dovbeshko, O.M. Fesenko// Materials Science-Poland. – 2014. – **32**. – P. 272-280.

12. **Venhryn B.Ya.** Supramolecular complexes C<18-crown-ether-6> and their application in devices for energy generation, storage and transformation/ **B.Ya. Venhryn**, Z.A. Stotsko, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, O.V. Balaban// Archives of Materials Science and Engineering. – 2011. – **52**. – P. 18-22.

13. Stotsko Z.A. New trends in nanoscale compounds for energy storage/ Z.A. Stotsko, **B.Ya. Venhryn**// Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2012. – **54**. – P. 227-232.

14. **Venhryn B.Ya.** Effect of Ultrasonic Treatment of Activated Carbon on Capacitive and Pseudocapacitive Energy Storage in Electrochemical Supercapacitors/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Z.A. Stotsko, B.P. Bakhmatyuk, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2013. – **60**. – P. 59-65.

15. Патент № 77786, UA, МПК (2006) H01G 2/00, H01G 9/00. Молекулярний накопичувач енергії та спосіб виготовлення електродів для нього/ **Венгрин Б.Я.**, Григорчак І.І., Понеділок Г.В., Рудавський Ю.К., Сіверс В.М., Швець Р.Я. Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 01.11.2004; Опубл. 15.01.2007, Бюл. №1.

16. Патент № 103835, UA, МПК (2013.01) H01G 2/00, C01B 31/08 (2006.01). Спосіб одержання електродів з активованого вугілля для накопичувача енергії/ **Венгрин Б.Я.**, Григорчак І.І., Понеділок Г.В., Типіло І.В. (Україна). Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 25.06.2012; Опубл. 25.11.2013, Бюл. №22/2013.

17. **Венгрин Б.Я.** Мезоскопічні ефекти в інтеркаляційних процесах на напівпровідникових і діелектричних матеріалах/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, М.М. Міцов, А.Ю. Підлужна// V міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". Тези доповідей. м. Дрогобич, Україна, 27-30 червня 2005, – С. 35.

18. **Венгрин Б.Я.** Релаксація поляризації подвійного електричного шару в порах різного діаметру: теорія та експеримент/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, М.М. Міцов// Міжнародна науково – практична конференція "Структурна релаксація у твердих тілах". Матеріали конференції, м. Вінниця, Україна, 23-25 травня 2006, – С. 81-83.

19. Бахматюк Б.П. Вплив хімічної обробки активованого вугілля на ємність конденсатора з подвійним електричним шаром/ Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, **Б.Я. Венгрин**, Р.І. Мерена, Р.Я. Швець// Third International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". Proceedings, Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 06-10 September 2006, – P. 148-150.

20. Bakhmatyuk B.P. The contribution of intercalation pseudocapacity into total capacity of electrical double – layer capacitors on the base of nanoporous carbon/ B.P. Bakhmatyuk, **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, M.M. Micov,

I.M. Budzuliak, S.I. Mudry// 3rd Workshop on Functional Materials. Abstract Book, Athens, Greece, 17-23 September 2006, – P. L-10.

21. **Венгрин Б.Я.** Активаційна модифікація нанопористих вуглецевих матеріалів та її вплив на параметри суперконденсаторів/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок// Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". Збірник наукових праць. м. Харків, 10-12 жовтня 2007, – С. 81-83.

22. **Венгрин Б.Я.** Вплив ультразвукового опромінення на параметри подвійного електричного шару межі розділу електроліту з нанопористими блокуючими електродами/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок, І.В. Типіло// Fourth International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". Proceedings, Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 01-05 June 2008, – P. 64-66.

23. **Venhryn B.Ya.** Physical- Chemical Features of Ultrasonic Modification of Porous and Electronic Structures of Carbon Materials/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, I.V. Typilo// International Workshop on Functional and Nanostructured Materials. Abstract Book. Lviv, Ukraine, 31 August - 06 September 2008, – P. 72-73.

24. Горбатюк В.І. Термодинамічні властивості інтеркаляційних систем в формалізмі середнього поля/ В.І. Горбатюк, М.М. Міцов, **Б.Я. Венгрин**// VI міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". Тези доповідей. м. Дрогобич, Україна, 23-26 вересня 2008, – С. 67-68.

25. **Venhryn B.Ya.** Physical-chemical features of intercalation modification of porous and electronic structures of carbon materials/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, I.V. Typilo// Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". Збірник наукових праць. м Харків, Україна, 8-10 жовтня 2008, – С. 54-55.

26. **Venhryn B.Ya.** Influence of Ni-intercalative Modification of Nanoporous Carbon on Structure and Properties of Electric Double-layer at Boundary with Electrolyte/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter. Proceedings. Sulmona – L'Aquila, Italy, 27-30 September, 2009, – P. 282.

27. **Venhryn B.Ya.** Ultrasonic influence on porous structure of carbon/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry// Ninth Seminar on Porous Glasses and Special Glasses. Proceedings. Wroclaw – Sklarska Poremba, Poland, 1-5 September 2009, – P. 33.

28. **Venhryn B.Ya.** Change of fractal structure in of actively carbonized charcoal after intercalative modification with 3d-elements/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Seminar Program & Book of Abstracts. Lviv, Ukraine, 6-9 June 2010, – P. 86.

29. **Venhryn B.Ya.** Carbon-supramolecular ansambles for capacitive accumulation and faraday generation of energy/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, O.V. Balaban// XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials. Vol 1. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 16-21 May 2011, – P. 221.

30. Stotsko Z.A. New trends in nanoscale compounds for energy storage/ Z.A. Stotsko, **B.Ya. Venhryn**// The Twentieth International Scientific Conference on "Achievements in Mechanical and Materials Engineering". Programme and Proceedings. Gliwice-Kolobrzeg, Poland, 9-12 September 2012, – P. 120.

31. Grygorchak I.I. Functional properties of supramolecular complexes/ I.I. Grygorchak, **B.Ya. Venhryn**, O.V. Balaban, D.R. Verkhola// VI Міжнародна наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем", присвячена 80-річчю від дня народження професора Ярослава Дутчака. Матеріали конференції. Львів, Україна, 14 – 16 жовтня 2013, – С. 163.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 18

ВСТУП 19

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА БУДОВИ І ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦІВ ТА МЕТОДІВ ЇХ МОДИФІКАЦІЇ 26

1.1. Основні способи отримання активованих вуглецевих матеріалів та їхні характеристики 26

1.2. Фізико-хімічні процеси в подвійному електричному шарі межі розділу нанопористого вугілля з електролітом та параметри молекулярних накопичувачів енергії 32

1.3. Вплив хімічних методів модифікування на пористу структуру та електронну будову активованого вугілля 47

1.4. Основні тенденції зміни структури подвійного електричного шару та ефективності енергонакопичення в ньому після фізичних методів модифікування нанопористого вугілля 51

1.5. Фізичні процеси в редокс-конденсаторах та проблема підвищення ефективності псевдоємнісного накопичення енергії 54

Короткі висновки до першого розділу та постановка задачі 58

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ 60

2.1. Прецизійна порометрія 60

2.2. Фрактальний аналіз методом малокутового рентгенівського розсіювання 64

2.3. Імпедансна спектроскопія та гальваностатична хронопотенціометрія 69

2.4. Циклічна вольтамперометрія 73

2.5. Електронно-мікроскопічний і рентгено-спектральний аналізи 74

2.6. Рентгеноемісійна, γ - резонансна та мікро-раманівська спектроскопія 74

2.7. Метод ІЧ-спектроскопії 79

РОЗДІЛ 3. БІОВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ З НАНОПОРИСТОЮ СТРУКТУРОЮ В ПОЛІ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ХВИЛІ 80

3.1. Технологічні засади ультразвукової модифікації електронного енергетичного спектру активованого вугілля природного походження та умови його проведення 80

3.2. Зміна пористості та фрактальної будови активованого вугілля, ініційована ультразвуковим опроміненням 81

3.3. Вплив поля ультразвукової хвилі на електронну будову нанопористих вуглецевих матеріалів 86

3.4. Контактні процеси у ПЕШ межі розділу модифікованого ультразвуком нанопористого вугілля з електролітом для різноманітного походження бар'єроутворюючих фаз. Фізична природа впливу ультразвуку на ємнісне накопичення електричної енергії в ПЕШ 91

3.5. Модельне представлення впливу ультразвукового опромінення на ємнісне накопичення енергії в суперконденсаторах 96

Короткі висновки до третього розділу 97

РОЗДІЛ 4. ФІЗИЧНІ ЗАСАДИ ІНТЕРКАЛЯЦІЙНИХ МЕТОДІВ МОДИФІКАЦІЇ СТРУКТУРИ І ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ 99

4.1. Концептуальні положення та технологічні підходи до інтеркаляційного модифікування фрактальної будови та домішкової енергетичної топології біовуглецевих матеріалів з нанопористою структурою 99

4.2. Зміна пористості і фрактальної будови активованого вугілля, викликана інтрузією *d*- і *f*- елементів, інтеркаляційною деструкцією графітових включень та їх коінтеркаляційною модифікацією 100

4.3. Вплив інтеркаляції та метал-коінтеркаляції на електронну будову нанопористих вуглецевих матеріалів 111

4.4. Фізико-хімічні процеси у подвійному електричному шарі межі розділу інтеркаляційно модифікованого нанопористого вугілля з 112

електролітом для різноманітного походження бар'єроутворюючих фаз
4.5. Фізичні механізми спряженої соно-інтеркаляційної модифікації нанопористого вугілля для підвищення ефективності ємнісного накопичення енергії на межі його розділу з електролітом 114
Короткі висновки до четвертого розділу 121
РОЗДІЛ 5. НОВІТНІ ПІДХОДИ ДО ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПСЕВДОЄМНІСНОГО НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ В СТРУКТУРАХ НА БАЗІ АКТИВОВАНИХ ЕКОВУГЛЕЦІВ 123
5.1. Концептуальні засади та їх теоретичне обгрунтування 123
5.2. Ємнісне і псевдоємнісне накопичення енергії за участю вуглецево-клатратних ієрархічних структур, та вплив на нього ультразвукового опромінення 129
5.3. Зміна критичних параметрів розмежування ємнісного і псевдоємнісного механізмів накопичення енергії, викликана ступінню кавітандного гостьового навантаження та соно-інтеркаляційною модифікацією нанопористих біовуглецевих матеріалів 135
5.4. Вплив ультразвукового опромінення нанопористих біовуглецевих матеріалів на розблокування їх межі з електролітом щодо фарадеєвських процесів псевдоємнісного накопичення енергії 140
Короткі висновки до п'ятого розділу 142
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ 143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 145
Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ 163

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НВМ – нанопористий вуглецевий матеріал

ПЕШ – подвійний електричний шар

ОПЗ – область просторового заряду

ПНЗ – потенціал нульового заряду

PC (Propylene Carbonate) – пропілен карбонат

DFT (Density Functional Theory) – теорія функціоналу густини

BET (Brunauer – Emmett – Teller) – модель БЕТ (Брунауер – Еммет – Тейлор)

SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) – малокутове розсіяння рентгенівських променів

ДБВ – нанопористий біовуглець, отриманий активаційною карбонізацією деревини

ФБВ – нанопористий біовуглець, отриманий активаційною карбонізацією фруктових кісточок

ВСТУП

Актуальність теми. Останнім часом високопористі біовуглецеві матеріали, отримувані шляхом активаційної карбонізації природної сировини, привертають значну увагу дослідників завдяки унікальності їх властивостей і широких можливостей практичного застосування. До останніх слід віднести створення біоморфної SiC-кераміки і нанокомпозитів на її основі, як високоефективних матеріалів нагрівачів, функціональних Cu-C композитів з високою електро- і теплопровідністю. Більше того, кремній-вуглецева екокераміка – екологічно чистий продукт, що знаходить своє застосування в електротехніці, ортопедії тощо. Проте найширшого застосування нанопористий біовуглець буде знаходити в пристроях генерування, перетворення і накопичення енергії, суттєве підвищення ефективності яких віднесено до найважливіших завдань людства в найближчому майбутньому поряд з такими, як охорона здоров'я та продовольча проблема. В науковій літературі, присвяченій цій пріоритетній галузі, наявні дані зводяться, загалом, до намагання знаходження взаємозв'язку особливостей функцій розподілу пор за їхнім розміром, складом і кількістю поверхневих функціональних груп нанопористих вуглецiв і ефективністю ємнісного чи псевдоємнісного накопичення енергії на їх межі з електролітом. Однак такий підхід так і не привів до очікуваних результатів. Результати, отримані різними авторами не рідко відрізняються, а іноді є і суперечливими.

Синтезовані високопористі вуглеці є переважно аморфними напівпровідниками, в яких провідність обумовлена перескоковим механізмом. На жаль, жодного аналізу механізмів і особливостей електротранспорту в даних матеріалах не проводилося, не кажучи уже про домішкову енергетичну топологію, яка через вплив на положення рівня Фермі формуватиме закономірності контактних явищ. Стало зрозумілим, що досягнення успіху на даному шляху можливе лише з'ясуванням механізмів співвідносного впливу пористої структури, яка має фрактальну природу, і електронної будови нанопористих біовуглецiв на ефективність накопичення енергії, що дозволить

виробити алгоритми їх спряження в єдиній структурі, забезпечуючи, тим самим, на практиці суттєвий ріст питомої ємності, потужності, довговічності суперконденсаторів, літій-іонних акумуляторів, редокс-накопичувачів. Власне на вирішення цієї важливої фундаментальної і прикладної задачі і спрямована дана робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Дисертація виконана на кафедрі прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету "Львівська політехніка" в рамках держбюджетних та госпдоговірних тем:

- ДБ/Магнон "Інтеркаляційні наноструктури спінтроніки: технологія, фізика, моделювання процесів", № держреєстрації 0108U000382;
- ДБ/Енергія "Фізико-технологічні засади формування ієрархічних та супрамолекулярних структур молекулярної енергетики і наноелектроніки", № держреєстрації 0110U001103;
- ДБ/Рутил "Інтеркаляційна кристалонаноінженерія екологічно безпечних мінералів для створення пристроїв надвисокоємкого генерування і накопичення електричної енергії", № держреєстрації 0112U001203;
- ДБ/ФПМ "Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії"; № держреєстрації 0113U003189;
- ДБ/Спін "Фізико-технологічні засади створення наноструктур для квантового генерування і акумулювання електричної енергії", № держреєстрації 0115U00438;
- 0012 "Пошук нових підходів до створення літієвих джерел нового покоління", № державної реєстрації 0106U001761;
- Д3/77-2003 "Електрохімічні системи перетворення і безпосереднього акумулювання сонячної енергії: нові підходи, процеси та пристрої для їх реалізації", № державної реєстрації 0103U004639.

Метою роботи є встановлення фізичних закономірностей впливу домішкової енергетичної топології та фрактальної будови нанопористих

вуглецевих матеріалів на процеси ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії на їхній межі з електролітом, з'ясування їх співвідносного вкладу та знаходження технологічних умов забезпечення їх спряження, що на практиці дозволило б суттєво покращити параметри молекулярних накопичувачів енергії і псевдоконденсаторів.

Для досягнення мети передбачалося вирішення таких **завдань**:

- розроблення методів та встановлення режимів контрольованої зміни домішкової енергетичної топології та фрактальної будови одинарної та комбінованої дії для нанопористих біовуглецїв;
- дослідження закономірностей та механізмів протікання структурних перетворень, елементного перерозподілу та змін енергетичної електронної будови внаслідок застосування розроблених методів;
- з'ясування особливостей впливу запропонованих модифікаційних технологій на структуру подвійного електричного шару (ПЕШ) межі розділу нанопористий біовуглець||електроліт;
- встановлення механізмів деблокування гельмгольцевої ємності ємністю області просторового заряду (ОПЗ) у приповерхневих шарах модифікованих біовуглецїв;
- знаходження визначальних фізичних факторів для підвищення ефективності ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії в системах з ПЕШ на основі модифікованих нанопористих біовуглецїв;
- оптимізація умов і модифікацій електронної і фрактальної будов нанопористих біовуглецевих матеріалів, знаходження умов їх спряження для покращення експлуатаційних характеристик молекулярних накопичувачів енергії і псевдоконденсаторів;
- перевірка практичної цінності застосування отриманих фундаментальних знань: виготовлення зразків і проведення порівняння з відомими аналогами.

Об’єктом дослідження є синтезовані і модифіковані нанопористі вуглецеві матеріали природного походження, сформовані на їх основі супрамолекулярні ієрархічні архітектури та межі їх розділу з електролітом.

Предметом дослідження є електронна будова, фрактальна структура, кінетичні та поляризаційні процеси у фрактальних агрегатах і межах їх розділу з електролітом, а також їхній зв’язок з ефективністю ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань нами було використано прецизійну порометрію; метод малокутового розсіяння рентгенівських променів; мікро-раманівську, інфрачервону, електронну скануючу, мессбауерівську та імпедансну спектроскопії. Особливої уваги було приділено прямим методам ідентифікації домішкового складу і енергетичної електронної структури, відповідно електронній скануючій та рентгеноелектроноемісійній спектроскопії. а також теоретичній інтерпретації експериментальних даних.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше:

- виявлено суттєво модифікуючу енергетичний спектр нанопористих біовуглецевих матеріалів дію ультразвукового опромінення (УЗО) за рахунок стимульованого ним перерозподілу дефектів. При цьому доведено неадекватність впливу докавітаційних і кавітаційних ультразвукових режимів на характер та істотність змін домішкової енергетичної топології і фрактальної структури;
- розкрито механізм найбільш ефективної цілеспрямованої зміни електронної будови аморфних нанопористих біовуглеців розробленим методом інтрузії *d*- і *f*- елементів, суть якого полягає у сильному зростанні густини станів на рівні Фермі, що разом з виявленим ефектом "адресного" інтеркалювання графітових нанокластерних включень, зумовлюючим ріст гідрофільності, веде до суттєвого зростання ефективності ємнісного накопичення енергії;

- з’ясовано, що деблокування гельмгольцевої ємності можливе не тільки збільшенням ємності області просторового заряду у нанопористих вуглецевих матеріалах, але і забезпеченням такого виду фрактальності структури, який збільшує перколяційну рухливість;
- встановлено, що за умови домінування зв’язуючої вітки гібридизованих орбіталей сусідніх сорбатних компонентів, забезпечується ефективне притягання неспецифічно адсорбованих поверхневих катіонів, яке веде до ущільнення шару Гельмгольца і як наслідок – зростання диференціальної ємності;
- знайдено взаємозв’язок взаємодій типу "замок-ключ" з перебігом ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії на межі розділу супрамолекулярних ієрархічних архітектур з електролітом. Зокрема, доведено, що впроваджений у нанопористий біовуглець, кавітанд налаштований на селективне зв’язування катіонів калію при контакті з K^+- вмісним електролітом, зменшує активну поверхню, і відповідно - питому ємність. Натомість, у додатній області потенціалів він за рахунок модифікації поверхневих станів розблоковує її для фарадеєвських процесів.

Практичне значення отриманих результатів. Знання встановлених механізмів змін електронної енергетичної топології та фрактальної будови нанопористих біовуглецiв внаслідок їх ультразвукової та інтеркаляційної модифікацій дозволяє забезпечення їх найефективнішого спряження в процесах синтезу активних матеріалів для молекулярних накопичувачів енергії і суперконденсаторів нового покоління. На основі їх імплементації:

1. Підготовлено до впровадження операційні режими ультразвукової модифікації нанопористого вугілля різноманітного походження, яка є зручним, дешевим і ефективним способом підвищення питомої ємності і потужності суперконденсаторів. Наприклад, її застосування до деревного біовуглецю забезпечує підвищення його питомої ємності в 1,8 рази, виводячи її, тим самим,

на рівень параметрів використовуваних сьогодні екологічно небезпечних синтетичних вугіль.

2. Готовий до впровадження у виробництво суперконденсаторів новий інтеркаляційно-модифікований деревний біовуглець, який забезпечує питому ємність не меншу від 190 Ф/г, що майже в 2 рази перевищує відповідні значення для вуглецевих матеріалів, наявних на ринку.

3. Вперше запропоновано застосовувати для іоністора новий тип структурної організації матерії – супрамолекулярний ансамбль ієрархічної архітектури С <18-краун-6>, яка в поєднанні з Zn протиелектродом забезпечує функціональну гібридність фарадеєвського струмоутворення при потенціалах 0÷0,4 В з псевдоємністю ~ 13350 Ф/г та ємнісне накопичення енергії при потенціалах 0,4÷1,24 В з електростатичною ємністю 80 Ф/г. Аналоги на світовому ринку відсутні.

Особистий внесок здобувача. Основні експериментальні результати, які наведені в роботі, отримано автором як самостійно, так і у співпраці з науковим керівником та іншими співавторами. Автор самостійно зробив підбір, систематизацію та аналіз літературних джерел, здійснив постановку ультразвукової [8, 10, 14, 22-23, 27] та інтеркаляційної [4, 9, 11, 14, 20, 25-26, 28] модифікацій вихідних вуглецевих матеріалів та їх структурних комплексів, виконав експериментальні дослідження їх пористої структури та електронної будови [1-31].

Вибір об’єктів дослідження, постановка завдань, обговорення та аналіз одержаних результатів здійснено разом з науковим керівником д.т.н., проф. І.І. Григорчаком. В обговоренні експериментальних досліджень також брав участь та консультував д.ф.-м.н., проф. С.І. Мудрий. Синтез і модифікація нанопористих вуглецевих матеріалів, виготовлення макетів молекулярних накопичувачів енергії на їх основі, обробка та аналіз результатів виконані дисертантом особисто.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на таких конференціях: Міжнародна науково –

практична конференція "Структурна релаксація у твердих тілах" (Вінниця, 2006), Third and Fourth International workshops "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties" (Lutsk-Shatsk Lakes, 2006, 2008), 3rd Workshop on Functional Materials (Athens, 2006), Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур" (Харків, 2007, 2008), 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (Lviv, 2008), 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter (Sulmona-L'Aquila, 2009), Ninth Seminar on Porous Glasses and Special Glasses (Wroclaw-Sklarska Poremba, 2009), XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 2010), XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2011), The Twentieth International Scientific Conference on "Achievements in Mechanical and Materials Engineering" (Gliwice-Kolobrzeg, 2012). VI Міжнародна наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем" присвячена 80-річчю від дня народження професора Ярослава Дутчака (Львів, 2013).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 31 публікації, у тому числі в 14 статтях, опублікованих у фахових наукових журналах, 2 патентах та 15 тезах та матеріалах як вітчизняних так і міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 170 сторінок, включаючи 103 рисунки, 13 таблиць та 155 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА БУДОВИ І ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦІВ ТА МЕТОДІВ ЇХ МОДИФІКАЦІЇ

1.1. Основні способи отримання активованих вуглецевих матеріалів та їхні характеристики

Різноманіття алотропних модифікацій і морфологічних типів вуглецю роблять його перспективним матеріалом для застосування в пристроях генерування і накопичення енергії: вуглецеві електроди добре поляризуються, є хімічно інертними, стійкі в широкому діапазоні температур, а амфотерний характер вуглецю дозволяє йому виступати, як катодом, так і анодом. Вуглецеві матеріали є екологічно безпечними, характеризуються низькою вартістю, високою провідністю та розвиненою питомою поверхнею. Останні дві характеристики є необхідними (але, як буде показано нижче, не достатніми) критеріями, що роблять їх придатними для виготовлення електродів для суперконденсаторів.

На сьогодні відомо чотири основні алотропні модифікації вуглецю: алмаз, графіт, карбін і фулерени. Графіт і алмаз давно були виявлені в природі, пізніше були розроблені способи їхнього синтезу, тоді як карбін і фулерени в останні десятиліття отримуються в лабораторіях, а дані про їхню наявність у природі заперечуються. Зовнішній вигляд, фізичні і хімічні властивості цих модифікацій різко відрізняються (рисунок 1.1), незважаючи на те, що в їхньому утворенні беруть участь ті самі атоми.

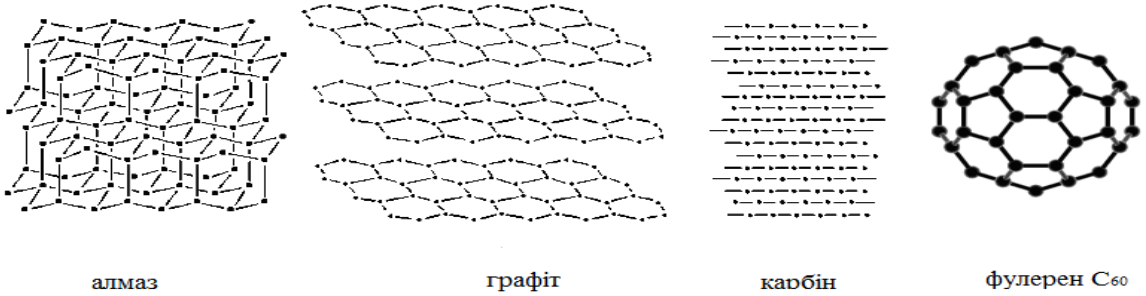


Рисунок 1.1. Основні алотропні модифікації вуглецю

В основному стані, що практично не зустрічається в сполуках, атом С має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^2$. При утворенні міжатомних зв'язків у молекулах відбувається гібридизація електронів зовнішньої оболонки по типу sp^3 в алмазі, sp^2 у графіті і фулеренах та sp у карбінах. Відзначимо, що sp^2 - гібридизовані атоми вуглецю у графіті утворюють нескінченні площини, що складаються з правильних шестикутників (гексагонів), а у фулеренах утворюють замкнуті оболонки, які включають цілком визначену кількість атомів.

Вуглець може утворювати сполуки, знаходячись у ступені окислювання +4 і -4. Відомо лише одну сполуку, де вуглець формально двохвалентний зі ступенем окислення +2. Такою сполукою є двохвалентний оксид вуглецю. В усіх інших випадках вуглець, як правило, чотирьохвалентний.

Більшість вуглецевих матеріалів отримують синтетичним методом, тобто вони є штучними вуглецями. Вуглець може мати різну ступінь кристалічності, морфології і т.д. Структура аморфного вуглецю складається із сегментів його хаотично розташованих гексагональних сіток (графенових листів). Високотемпературною обробкою (> 2500 ºС) такого вуглецю можна добитися зростання окремих сегментів гексагональних сіток і їхньої паралельної орієнтації, тобто утворення графіту. Такий процес отримав назву графітизація. Між двома крайніми положеннями кристалічних форм вуглецю – аморфним вуглецем і графітом – розташований ряд вуглецевих матеріалів з різним ступенем впорядкованості, які знайшли широке застосування.

Як правило, синтез вуглецевих матеріалів (карбонізацію) здійснюють термічною обробкою в безкисневому середовищі органічної сировини, насиченої вуглецем (деревина, цукор, кокос), або ж синтетичних смол і полімерів.

Залежно від агрегатного стану використовуваного прекурсору (твердого, рідкого чи газоподібного) різним чином будуть протікати реакції, що зумовлюють отримання карбонізату. Досить детально схему процесу карбонізації твердофазної сировини подано на рисунку 1.2, де показано основні

компоненти, що видаляються в результаті процесу піролізу, та зміни, що відбуваються із залишковою речовиною.

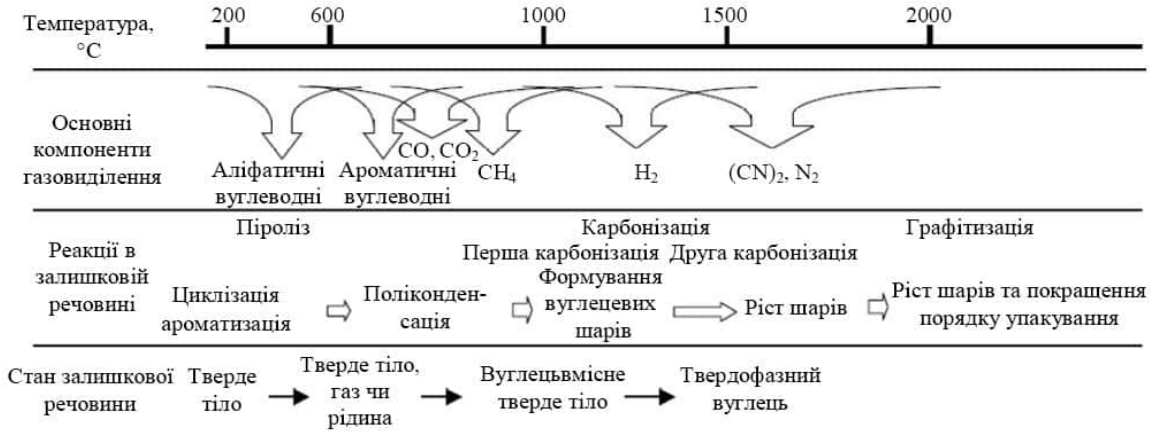


Рисунок 1.2. Процес карбонізації твердофазних прекурсорів [1]

Очевидно, що кінетика процесу карбонізації сировини та отримання карбонізату буде залежати від виду вихідного прекурсору та умов теплової обробки (температурного інтервалу, швидкості нагрівання, тиску та концентрації).

Практично всі види органічних вуглецевих прекурсорів є добрими ізоляторами з питомим опором $>10^{12}$ Ом·м. Провідність твердого вуглецю визначається умовами термічної обробки і значно зростає з ростом температури обробки до 700 ºС, після чого змінюється меншою мірою. Зростаюча в процесі карбонізації кількість атомів вуглецю, що знаходяться в sp^2 - гібридизованому стані, сприяє збільшенню електропровідності кінцевого матеріалу, оскільки π - зв'язані електрони делокалізовані і слугують носіями струму. Крім цього, ріст електропровідності зумовлений утворенням провідної сітки. Термічна обробка сприяє росту електропровідності вуглецю також через збільшення міри впорядкованості структури, яка може змінюватися від майже аморфного стану в сажах до добре впорядкованого у кристалах графіту.

Крім термічного способу отримання, сьогодні розробляються і термохімічні методи. Початковою сировиною в цьому разі є карбіди кремнію, титану, молібдену і бору. Порошки зазначених карбідів піддаються дії хлору

при високих температурах. При цьому атоми металу з кристалічної решітки карбіду переходять в летючі хлориди металів згідно з рівнянням:

$$MeC + 2Cl_2 = MeCl_4 + C.$$

Конкретні значення коефіцієнтів в рівнянні залежать від валентності металу у використовуваному типі карбіду. В процесі хлорування випаровуються наявні домішки у вихідних карбідах, що дозволяє отримувати хімічно чисті нанопористі вуглецеві матеріали (НВМ).

Виходячи з концептуальних підходів до технології суперконденсаторів, першочерговим є завдання забезпечити високе значення активної поверхні за рахунок формування високої пористості. Оскільки, зазвичай, піролітичний карбонізат має невелику питому поверхню, неодмінно постає питання її збільшення (активації). У процесі активації відбувається розкриття закупорених пор і розвинення пористої структури матеріалу. Варіюючи вуглецеву сировину та умови активації (температуру, тривалість і атмосферу), можна контролювати величину об'єму пор, їхній розподіл за розмірами та топологію внутрішнього простору.

Найчастіше вживані методи активації можна розділити на два великі класи: термічну активацію і хімічну активацію.

Термічна або фізична активація, як правило, здійснюється при температурах 700÷1100 ºС в присутності відповідних окислюючих середовищ, таких як водяна пара, діоксид вуглецю, повітря, або ж їхніх сумішей. Окислювальна атмосфера істотно збільшує обсяг пор і питому поверхню матеріалу за рахунок випалювання вуглецю і виділення летких продуктів. Ступінь вигоряння контролюється тривалістю і температурою активації.

Хімічна активація зазвичай проводиться при більш низьких температурах ($\sim 400 \div 700$ ºС) в присутності дегідратуючих агентів, таких як фосфорна кислота, хлорид цинку і гідроксид калію. Цікаво відзначити, що вуглецеві матеріали з найбільш розвиненою питомою поверхнею (2500 $м^2/г$) були отримані саме за допомогою хімічної активації в присутності гідроксиду калію [2-6].

Загальні вимоги, що ставляться до активованих вугільних матеріалів, найбільш повно викладені в монографії [6]. Однак вони тільки вказують напрямок пошуків ідеальних матеріалів для суперконденсаторів, а не відповідають на запитання, якою повинна бути конкретні структура та електронна будова цих матеріалів. Залишається відкритим також питання, як співвідносяться експериментально вимірювані величини ємності і внутрішнього опору із пористістю, електронною будовою та поверхневими функціональними групами активованого вуглецевого матеріалу.

Розуміння складних зв'язків між властивостями НВМ і механізмами перебігу процесів накопичення заряду на межі їхнього розділу з електролітом є чільним для розвитку технології конденсаторів із подвійним електричним шаром (ПЕШ). Хоча часто вважається, що високе значення площі активної поверхні – одна з основних вимог до матеріалу їх електродів, проте і інші аспекти можуть бути критичними для експлуатаційних характеристик суперконденсаторів [7, 8]. По-перше, це розподіл пор за їхнім діаметром і поверхнева змочувальна здатність, які визначають доступність пористої системи для використовуваного електроліту. По-друге, це наявність поверхневих функціональних груп, які здатні суттєво впливати на перерозподіл ефективності ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії. І, на кінець, третій (не менш важливий а ніж величина площі активної поверхні, хоч і найслабше вивчений) момент – це електронна будова, яка в спряженні з певною фрактальною структурою вуглецевого матеріалу може виявитися превалюючою для енергетичних і потужнісних спроможностей нанопористого вуглецю. Сьогодні поки що достеменно встановлена лише пряма кореляція між потужнісними параметрами суперконденсатора і електропровідністю його електродних матеріалів [9, 10]. Таким чином, у нанопористих електродних матеріалах повинен досягатися компроміс між високою питомою поверхнею і достатньо високою електропровідністю через обернено пропорційну залежність цих параметрів.

За термінологією міжнародного союзу фундаментальної та прикладної хімії IUPAC пори класифікують за розмірами на три типи:

- мікропори (з діаметром меншим за 2 нм),
- мезопори (з діаметром від 2 до 50 нм),
- макропори (з діаметром більшим за 50 нм).

Однак з точки зору механізмів процесів, які важливі для суперконденсаторів, класифікують пористість дещо іншим чином. Серед них найбільш прийнятна класифікація пористої структури вуглецевих матеріалів, запропонована в роботі [11]. Пори поділяють на макропори з ефективним радіусом r>100÷200 нм, мезопори (1,5÷1,6<r<100 нм) і мікропори (r<1,5÷1,6 нм). Пізніше було запропоновано виділити підклас супермікропор з 0,6÷0,7 нм <r<1,5÷1,6 нм [12, 13]. Ця класифікація заснована на відмінностях в механізмі процесів, що протікають в порі під час адсорбції і капілярної конденсації.

Слід зазначити, що розмір пор є досить умовною величиною і залежить від їхньої форми. Модельною характеристикою розмірів пор є так званий гідравлічний радіус, рівний відношенню площі нормального перетину пори до її периметра. Згідно до цього визначення, для щілиноподібних пор він дорівнює півширині щілини, а для циліндричних або сферичних пор – половині радіусу пори.

Загалом, пориста структура активованого вугілля у більшості випадків є системою відокремлених пор, в якій мезопори відгалужуються від макропор, а мікропори - від мезопор. Частка мікропор, які відкриваються на поверхню зерен вугілля, в порівнянні з тими, які входять в мезо- і макропори, незначна, оскільки вона визначається відношенням поверхонь зерна мезо- і макропор. Тому в процесах адсорбції мезо- і макропори грають роль транспортних каналів.

Активоване вугілля, особливо з природної сировини, містить пори всіх трьох типів. Тому вибір сировини і зміна умов активації дозволяє значною мірою контролювати співвідношення між ними, тобто домагатися бажаного розподілу пор за розмірами. Матеріали з найбільш розвиненою питомою

поверхнею (до 3000 $м^2$/г) представлені мікропористим активованим вугіллям, що характеризуються великим об'ємом пор, більше 90 % якого складають мікропори. Розмір пор впливає на товщину і протяжність подвійного електричного шару, визначає проникливість електроліту і його здатність утворювати подвійний електричний шар. При цьому більшість відкритих пор дає внесок в значення питомої поверхні, однак не всі вони доступні в електрохімічних процесах. Дослідження показали, що у водних розчинниках мікропори з діаметром > 0,5 нм доступні для процесів електроадсорбції простих гідратованих іонів, а оптимальний розмір пор для виникнення подвійного електричного шару становить 0,8÷2,0 нм.

Очевидно, що розподіл пор за розмірами лежить в основі більшості фундаментальних критеріїв відбору вуглецевих матеріалів для електродів, а саме взаємозв'язку між густиною потужності та енергії, залежно від частоти і т.д. Тому сучасні дослідження орієнтовані на створення вуглецевих матеріалів із заданим розміром пор для електродів з високими значеннями ємності і низьким опором, оскільки є неминучим розподіл опору електроліту, проникнутого глибоко в пори, пов'язаного з розподіленою міжфазною ємністю елементів.

1.2. Фізико-хімічні процеси в подвійному електричному шарі межі розділу нанопористого вугілля з електролітом та параметри молекулярних накопичувачів енергії

Міжфазна межа нанопористий вуглець||електроліт – це контакт двох середовищ з різним характером провідності: електронним та іонним, а тому вирівнювання хімічних потенціалів при встановленні рівноважного стану супроводжується накопиченням зарядів протилежного знаку і різної природи в приконтактних областях кожної фази: іонів в електроліті та електронів (дірок) у твердому тілі. Іншими словами, утворення фізичного контакту між названими середовищами призводить до формування подвійного електричного шару без обміну масами і зарядами між електродом і електролітом. Тобто, в цьому випадку подвійний електричний шар утворюється шляхом фізичної адсорбції

або іонів електроліту, або полярних (чи здатних до поляризації) молекул електроліту, або ж їхнім спільним вкладом – за адсорбційним механізмом.

Як правило, заряди в подвійному електричному шарі локалізуються на дуже малій відстані: товщина ПЕШ в більшості випадків лежить в межах 0,3÷0,5 нм [14].

Із умови електронейтральності випливає, що в рівноважному стані абсолютні значення зарядів на обох обкладинках ПЕШ, який можна уподібнити до конденсатора з молекулярними електродами, рівні між собою. Вводячи поняття поляризації об’ємного заряду, яке коротко можна охарактеризувати як захоплення заряджених носіїв на межі поділу фаз внаслідок неможливого вільного їхнього розряду або заміни носіїв на електродах, ми приходимо до розуміння механізму процесів в іоністорах – це поляризація (деполяризація) об’ємного заряду подвійного електричного шару при прикладанні до його обкладинок зовнішньої різниці потенціалів. Процес поляризації відповідає заряджанню молекулярного накопичувача енергії, під час якого на обкладинках ПЕШ будуть концентруватися електрони з однієї сторони, а іони з іншої, а процес деполяризації – його розряду. Із вищесказаного випливає, що не всякий подвійний електричний шар може бути використаний для побудови іоністора. Адже необхідно створити умови, які забезпечували б надійне просторове розмежування зарядів та явище поляризації об’ємного заряду. Такі умови носять назву "ідеальної" поляризовуваності, а відповідні електроди в заданих електролітних системах і певних інтервалах потенціалів – ідеально поляризовуваними. Їхня природа така, що при поляризації електроду на ньому не протікають фарадеєвські процеси, пов’язані з масоперенесенням через межу поділу фаз, яка є повністю блокуючою для них. Тому такі електроди ще називають блокуючими (прикладом їх є платина, вуглець, вентильні метали). В цих умовах контактуючі фази не будуть обмінюватися зарядом, а вся енергія зовнішнього електричного поля буде затрачатися на заряджання подвійного електричного шару (рисунок 1.3).

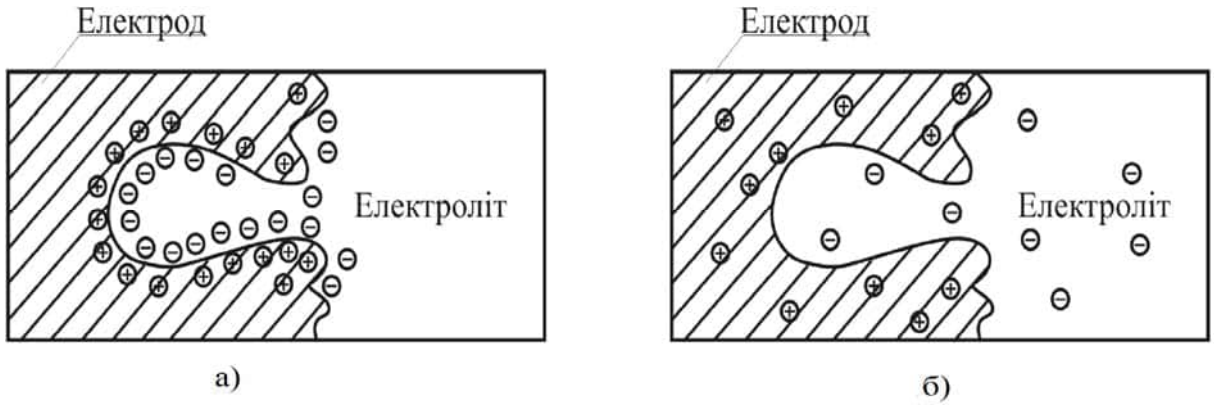


Рисунок 1.3. Структура подвійного електричного шару за наявності поляризуючого електричного поля - а) та без нього - б)

Таким чином, подвійний електричний шар на блокуючих електродах, будучи закритий для постійного струму в обидвох напрямках, є своєрідним молекулярним конденсатором (рисунок 1.4), заряди на "обкладинках" якого мають походження, пов’язане з перерозподілом електронів або точкових дефектів в твердому тілі та іонів в електроліті.

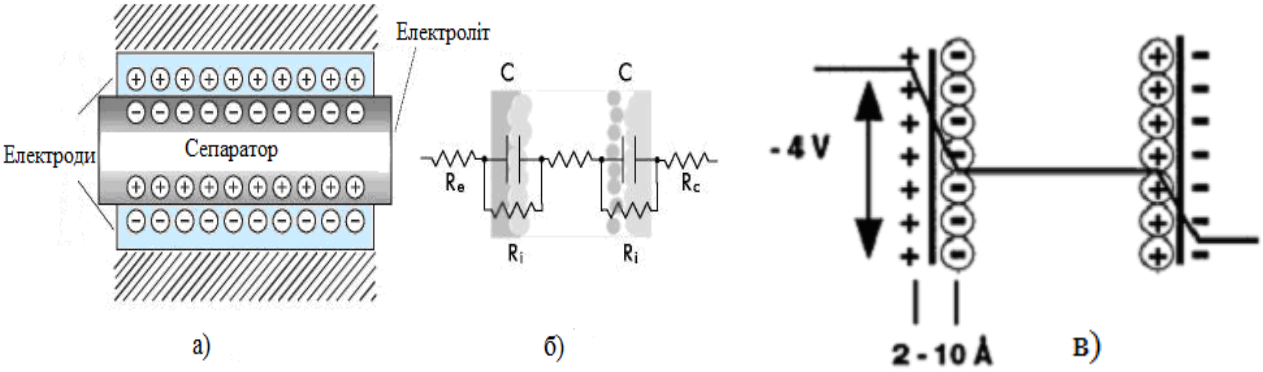


Рисунок 1.4. Принцип побудови конденсатора з ПЕШ (а, б) і ілюстрація падіння напруги на ньому (в)

Вважаючи його аналогом плоского конденсатора, у формулі для ємності

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \qquad (1.1)$$

за ε – діелектричну проникність середовища між зарядами часто приймають діелектричну проникливість електроліту (його розчинника), за S і d – відповідно активну площу поверхні електрода та відстань між молекулярними "обкладинками". Оскільки d – величина мала (порядку міжатомних відстаней), то, в принципі, забезпечується дуже висока ємність одиниці поверхні, яка може приймати значення $10 \div 50$ мкФ/см^2 [15], що значно перевищує відповідну

величину у традиційних конденсаторах, де діелектрик має товщину 5÷7 сотень міжатомних відстаней. Другим фактором, який забезпечує надвелику ємність молекулярних конденсаторів – це можливість застосування електродів з дуже розвиненою поверхнею. За даними [16] можна накопичити 0,15÷0,2 електрони на поверхневий атом вуглецю. Для питомої площі 2000 м^2/г і диференціальної ємності 25 мкФ/см^2 теоретично можлива густина ємності становить величину, рівну ~ 500 Ф/г. Проте лише 30 % цієї поверхні є електрохімічно доступною, що відповідає питомій ємності ~ 150 Ф/г.

У хронологічному аспекті першу модель подвійного електричного шару сформувала теорія Гельмгольца, запропонована у 1879 році. Вона розглядає розміщення позитивних і негативних зарядів в жорсткому непорушному вигляді по обидві сторони межі, яке репрезентує подвійний компактний шар і ігнорує всі взаємодії у розчині. Потенціал в такому подвійному шарі (рисунок 1.5 а) спадає по прямій, а значення поверхневого заряду визначається за формулою:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta}\varphi_0, \qquad (1.2)$$

де ε – діелектрична проникність середовища; φ_0 – різниця потенціалів між обкладинками конденсатора; δ - відстань між обкладинками. Подібна будова подвійного електричного шару можлива за відсутності теплового руху іонів.

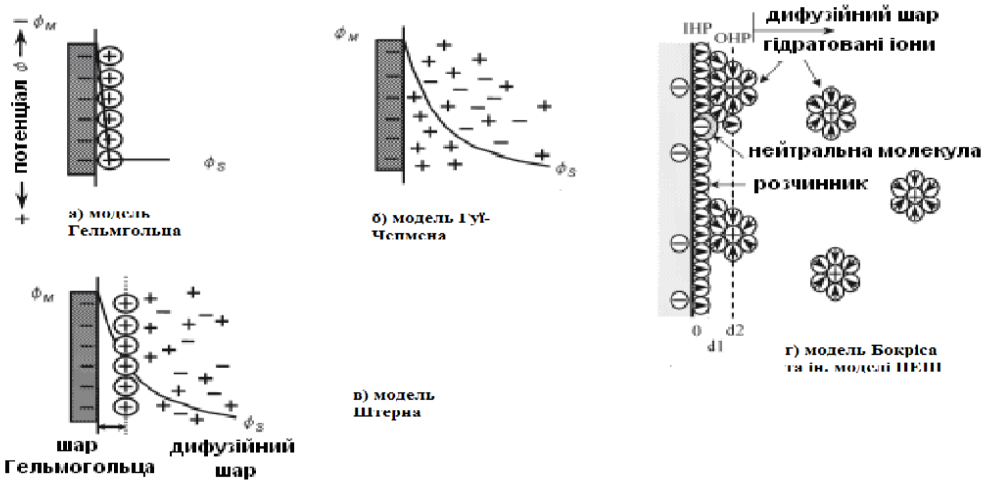


Рисунок 1.5. Моделі подвійного електричного шару: модель Гельмгольца (а), модель Гуї-Чепмена (б), модель Штерна (в), BDM (Bockris, Devanathan, Muller) модель (г) [17]

У цій моделі є два основних недоліки. Перший – нехтування взаємодіями в електроліті на відстані більшій, ніж товщина першого так званого адсорбційного шару, і другий – той, що не приймається до уваги залежність від концентрації.

Наступною була теорія Гуї-Чепмена. Згідно з цією теорією протиіони не можуть бути зосереджені тільки на міжфазній поверхні і утворювати моноіонний шар, а розсіяні в рідкій фазі на деякій відстані від межі розділу (рисунок 1.5 б). З віддаленням від міжфазної межі дія електричного поля поступово слабшає і все сильніше проявляється розсіювання протиіонів в результаті теплового руху. Таким чином, виникає динамічно рівноважний дифузний шар проти іонів. Подвійний електричний шар має дифузну (розмиту) будову, товщина якого розраховується за формулою:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{8\pi F^2 Z^2 C_\infty}}\,. \qquad (1.3)$$

Недолік теорії Гуї полягає в тому, що вона не пояснює явища перезарядки - зміни знаку електрокінетичного потенціалу при введенні в систему електроліту з багатовалентним іоном. Також теорія Гуї не пояснює відмінність структури ПЕШ при використанні різних за природою протиіонів однієї і тієї ж валентності. Вона відносно добре справджується для достатньо розбавлених розчинів, але виявляється неприйнятною для більш концентрованих. Ці затруднення значною мірою подолані в теорії, запропонованою Штерном у 1924 році.

Теорія будови подвійного електричного шару Штерна [17] об’єднує дві попередні теорії. По-перше, Штерн прийняв, що іони мають скінченні розміри і відповідно, центри іонів не можуть наближатися до поверхні твердої фази ближче, ніж на відстань іонного радіусу. По-друге, Штерн врахував специфічну, не електричну взаємодію іонів з поверхнею твердої фази. Ця взаємодія обумовлена наявністю на деякій малій відстані від поверхні поля молекулярних (адсорбційних) сил. Адсорбційний шар формується в результаті електростатичної взаємодії з потенціал-визначальними іонами і специфічної

адсорбції. Інша частина протиіонів знаходиться в дифузній частині ПЕШ (дифузний шар Гуї), товщина якого може бути значною і залежить від складу системи. При збільшенні відстані від шару потенціал-визначальних іонів (потенціалу адсорбційного шару) потенціал ПЕШ зменшується лінійно до потенціалу дифузного шару, а потім по експоненті (рисунок 1.5 в).

В 40-х роках XX століття Грехем запропонував модель ПЕШ, яка складається із трьох областей: внутрішня і зовнішня площини Гельмгольца і дифузна область. Різниця між цією моделлю і моделлю Штерна – існування специфічної адсорбції, в якій адсорбований іон втрачає свою сольватність, наближаючись ближче до поверхні електроду. Крім того, за рахунок такого ж заряду, як у електроду, отримуємо сильний зв'язок.

Більш сучасні моделі ПЕШ приймають до уваги фізичну природу приповерхневої області. В дипольних розчинниках, типу води, повинна існувати взаємодія між електродом і диполями. Це підтверджується тим, що концентрація розчинника є завжди набагато вищою, ніж концентрація розчиненої речовини. Модель BDM [17] враховує цей факт і показує переважання молекул розчинника біля межі, як показано на рисунку 1.5 г.

Очевидно, що відсутність спеціального діелектричного прошарку не означає нульову відстань між зарядами і як наслідок - нескінченну ємність. Тому коректний розгляд процесів в цьому випадку вимагає врахування розміру носіїв струму (катіонів і аніонів), як в теорії Штерна, а також характеру їхнього розподілу на межі розділу електроліт||електрод. Параметром, що функціонально відіграє роль середньої відстані між носіями двох знаків, в даному випадку, є сума Дебаєвських радіусів R_D для зарядів, що накопичуються по обидві сторони межі. Дебаєвський радіус, як відомо, залежить від основних параметрів підсистеми рухомих зарядів в даному матеріалі і виражається співвідношенням:

$$R_D^2 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{nq^2}, \qquad (1.4)$$

де kT - температура в енергетичних одиницях; q - заряд рухомого носія; n - концентрація носіїв заряду.

Як випливає з (1.4), для металевих електродів n – є дуже високою, так що радіус екранування Дебая є дуже малим, в результаті чого, весь заряд у твердій фазі можна вважати локалізованим на поверхні металу у прошарку з нескінченно малою товщиною. Для неметалічних електродів ситуація міняється суттєвим чином. Дійсно, в цьому випадку R_D росте, і еквівалентна електрична схема межі розділу електрод||електроліт повинна містити конденсатор з ємністю області просторового заряду у твердому тілі (яким нехтується для металевих електродів). Таким чином, в загальному випадку межу розділу неметалевий електрод||електроліт можна представити еквівалентною схемою, що включає послідовно з'єднані три ємності: ємність просторового заряду в твердому тілі – $C_{ОПЗ}$; ємність щільної частини ПЕШ (шару Гельмгольца) – C_H; і ємність дифузійної частини ПЕШ (шару Гуї - Чепмена) – C_G. У свою чергу $C_{ОПЗ}$ складається із паралельно з'єднаних ємностей об'ємного заряду – C_{SC} і заряду поверхневих станів – C_{SS} (рисунок 1.6). Очевидно, що

$$C^{-1} = \left(C_{SC} + C_{SS}\right)^{-1} + C_H^{-1} + C_G^{-1}. \qquad (1.5)$$

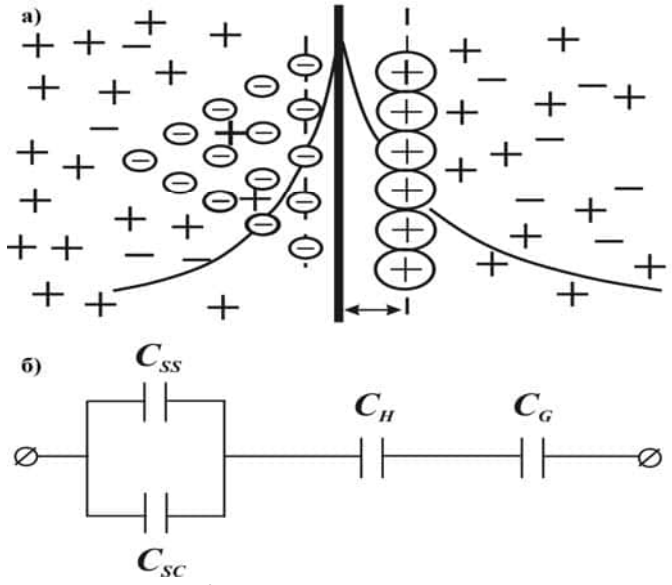


Рисунок 1.6. Модель подвійного електричного шару для неметалевих електродів – а) та відповідна їй еквівалентна електрична схема – б)

Беручи до уваги, що в концентрованих ($n > 10^{20}$ см$^{-3}$) електролітах $C_G >> C_H$ [18], стає очевидною можливість блокування ємності C_H ємністю $C_{ОПЗ}$, котра залежить не тільки від властивостей активного матеріалу та структури електроду, але і від його потенціалу. Така проблема практично відсутня для металічних електродів, проте, актуальна для вуглеграфітових, оскільки в останніх радіус екранування Томаса-Фермі може складати достатньо високе значення.

Розглядаючи високоорієнтований піролітичний графіт, як вузькозонний напівпровідник, можна констатувати, що перенесення заряду в ньому, керуватиметься статистикою Больцмана. Для нього у [19, 20] обчислено ємність області просторового заряду C_{SC}, як функцію потенціалу електроду, мінімум якої відповідає потенціалу нульового заряду. Майже весь спад потенціалу поперек подвійного електричного шару був приписаний спаду в ОПЗ. Для C_{SC} справедливе співвідношення:

$$C_{SC} = e\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 D(E_F)}, \qquad (1.6)$$

де $D(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі, e – заряд електрона, ε – діелектрична проникність середовища, ε_0 – електрична стала.

Використовуючи експериментальні дані, з (1.6) можна обчислити розподіл густини станів, які заповнюються/звільняються при процесах заряджання/розряджання [21, 22].

Залежність C_{SC} від потенціалу виражається рівнянням [21]:

$$C_{\mathrm{SC}}(V) = C_{SC}(0)\mathrm{ch}(eV/2kT), \qquad (1.7)$$

де $C_{SC}(0)$ – мінімальне значення при потенціалі нульового заряду, яке рівне 4,5 мкФ/см^2. Із останнього співвідношення не важко бачити, що уже при $V > 0{,}2$ В $C_{SC} >> 100$ мкФ/см^2, а це означає, що загальна ємність C мінятиметься від 3÷4 мкФ/см^2 до 20÷50 мкФ/см^2.

Для дуже низьких рівнів концентрації вільних носіїв ємність просторового заряду в збідненій області набагато менша від гельмгольцевої,

визначаючи тим самим, ємність послідовно з'єднаних конденсаторів схеми представленої на рисунку 1.6. І тільки в області накопичення вона зможе досягати значень C_H. При цьому C_{SC} пов'язана з густиною зарядів співвідношенням [22]:

$$C_{SC}^2(\Phi) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \frac{\rho^2(\Phi_S)}{\int_0^{\Phi_S} \rho(\Phi) d(\Phi)}, \qquad (1.8)$$

де Φ – локальний електричний потенціал, віднесений до об'єму; Φ_s – електричний потенціал на поверхні; $\rho(\Phi)$ – локальна густина заряду при потенціалі Φ.

Типова циклічна вольтамперна характеристика $I(U)$ для активованого аморфного вуглецю у водному і неводному розчинах електроліту відтворена на рисунку 1.7. Прямокутна форма, очікувана для ідеального конденсатора, наближена до такої краще всього в органічному електроліті, тоді як пік окисно-відновних реакцій (~0,4 В) у водному електроліті ілюструє внесок в ємність поверхневих функціональних груп. Відповідно, ця псевдоємність значно зменшена в органічному електроліті, оскільки у них атоми водню не беруть участь в процесі накопичення заряду. Взагалі, можна спостерігати, що і стабільність і провідність активованого вуглецю з великою ефективною площею поверхні зменшується із зростанням площі поверхні [23, 24].

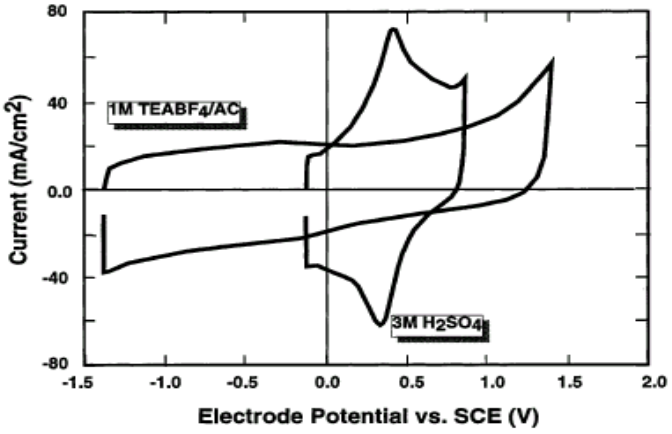
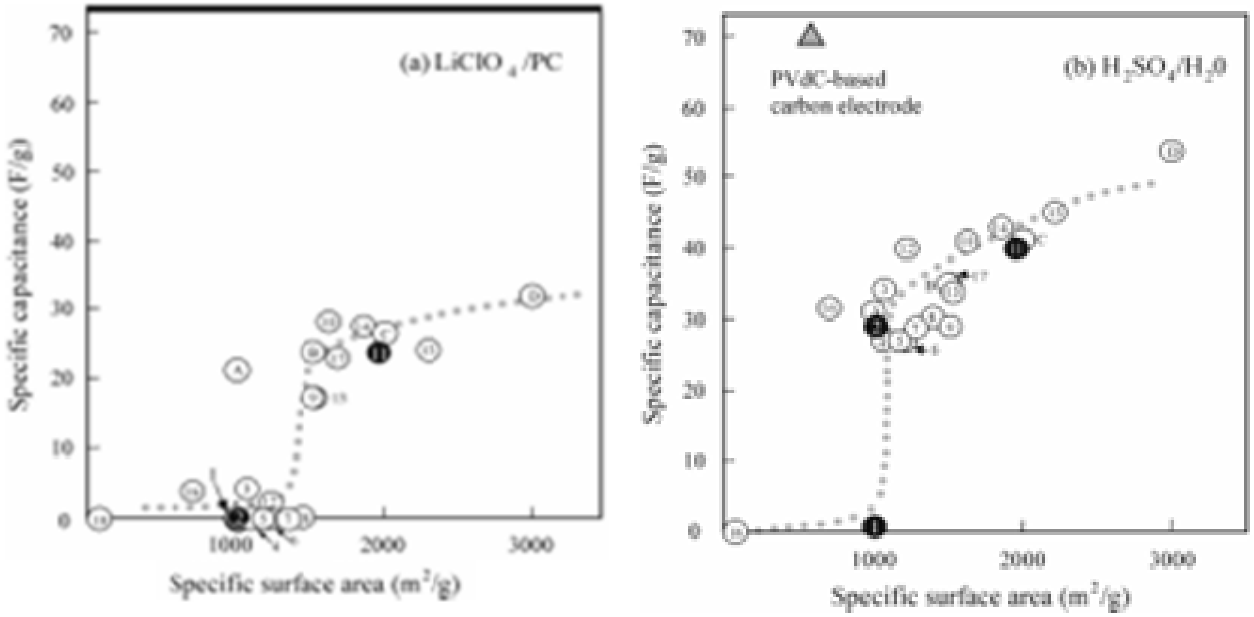


Рисунок 1.7. Циклічна вольтамперна характеристика активованих вуглецевих електродів в 3М розчині H_2SO_4 і в 1М розчині $(C_2H_5)_4NBF_4$ в ацетонітрилі [25]

Яка ж існує залежність між питомою площею розвинутої поверхні, розподілом пор за їх розміром і питомою ємністю для різних вуглецевих матеріалів у водних і органічних електролітах? Відповідь на це запитання знаходимо в роботі [17]. З отриманих залежностей (рисунок 1.8), видно, що усі досліджені матеріали можна поділити на три групи.



а) б)

Рисунок 1.8. Залежність питомої ємності від питомої площі поверхні для різноманітних зразків: а) органічний електроліт ($LiClO_4$/PC), б) водний електроліт (H_2SO_4/H_2O) [17]

Перша група (наприклад, зразок 11) показує високу ємність для обох типів електролітів, друга група (зразок 2) дає хороший результат тільки для водної системи, і третя група (зразок 1) не володіє задовільною ємністю в обидвох типах електролітів. В іншій роботі [26] також підтверджено існування плато на залежності питомої гравіметричної ємності від площі активної поверхні (рисунок 1.9).

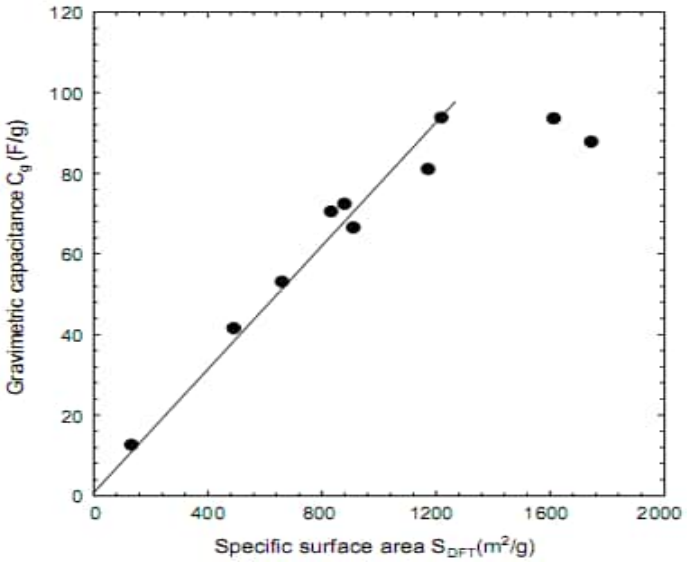


Рисунок 1.9. Гравіметрична ємність, визначена за моделлю DFT [26]

Отже, гравіметрична ємність різних вуглецевих матеріалів не збільшується лінійно зі зростанням площі питомої поверхні.

Одна зі спроб пояснити зазначене плато полягає в тому, що сильніше активований вуглецевий матеріал містить більше дуже дрібних пор (<0,7 нм), які, ймовірно, занадто малі, щоб дозволити хорошій дифузії іонів і таким чином це призводить до ефекту іонного просіювання. Однак в роботі [27] було доведено, що таке трактування виконується не завжди. Більш раціональне зерно, закладене у підході, у відповідності до якого дуже тонкі стінки пор можуть призвести до ємності насичення. В цьому разі ємнісні обмеження можуть пояснюватись звуженням простору для розміщення заряду всередині стінок пор: для питомої поверхні близько 1200 $м^2$/г середня товщина стінки пор стає близькою до віддалі екранування електричного поля. Відповідно, для вищого значення площі питомої поверхні, пори стінок не можуть розмістити таку кількість заряду, який "подається" електродним потенціалом. Іншими словами – маємо зменшення диференціальної ємності з ростом площі активної поверхні.

В цьому ракурсі заслуговує на увагу і модель квантових обмежень [28]. У відповідності до неї зі збільшенням площі активної поверхні (зменшення товщини стінок) може почати проявлятися квантова ємність $C_Q = \delta n / \delta E_F$ (n –

кількість поданих електронів на стінку, E_F – положення рівня Фермі), яка послідовно під'єднана до геометричної ємності. У відповідності до [29], за виключенням околу точки ПНЗ диференціальна квантова ємність ідеального графену складає 23 μF/cm^2 (при напрузі 1 В).

Дослідження параметрів подвійного електричного шару межі розділу активованого вугілля з електролітом показали, що значення ємності ПЕШ визначається не тільки пористою структурою, але і електронною будовою самого вуглецевого матеріалу. Це добре ілюструється рисунком 1.10 [30]. В даному разі ємність була визначена із імпедансних вимірювань за формулою $\mathrm{C} = 1/\left(2\pi\omega Z_{\mathrm{imag}}\right)$ і нормована відносно площі поверхні, яка за даними BET складала величину ~ 1050 м^2/г. Провідність нормована до значення при потенціалі нульового заряду.

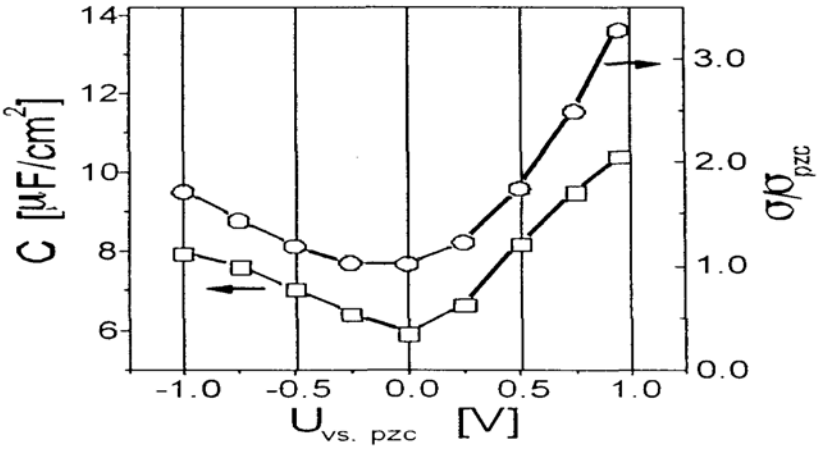


Рисунок 1.10. Залежність диференційної ємності (а) і електронної провідності (б) вуглецевого матеріалу від потенціалу електрода [30]

Видно, що і ємність і провідність мають дуже подібну залежність від потенціалу електроду з мінімумом поблизу ПНЗ.

Для матеріалу з конечною густиною станів на рівні Фермі $D\left(E_F\right)$, провідність може бути записана [31]:

$$\sigma = e\mu\left(E_F\right)D\left(E_F\right)kT\,. \qquad (1.9)$$

Як видно з даної формули густина станів і рухливість μ впливають на провідність. Припустивши, що μ є постійною, слід вважати відповідальними за

виміряну залежність провідності від потенціалу електроду лише зміни в $D(E_F)$. Прикладений потенціал до електрода впливатиме на D лише у вузькому поверхневому шарі вуглецевого електроду, що характеризується довжиною екранування Томаса – Фермі електричної області просторового заряду (ОПЗ) стінок пори:

$$\delta_{SC} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e^2 D(E_F)}}, \tag{1.10}$$

де ε – відносна діелектрична постійна в напрямі нормалі до шару графену, ε_0 – електрична стала, і e – абсолютне значення заряду електрона.

Таким чином, лише тоді, коли δ_{SC} буде співмірною з товщиною стінок пори, потенціал електроду вплине на провідність. Очевидно, що це положення справедливе для пористого матеріалу електрода, де товщина стінок пори може бути рівною товщині лише декількох графенових шарів.

Варіація потенціалу в стінці пори зображена на рисунку 1.11. Різниця потенціалів між електролітом пори і електродом (стінка пори) розподілена між шаром Гельмгольца і шаром просторового заряду. Відповідно до змін потенціалу в межах тіла, електронні стани заповнюються/звільнюються і провідність змінюється також.

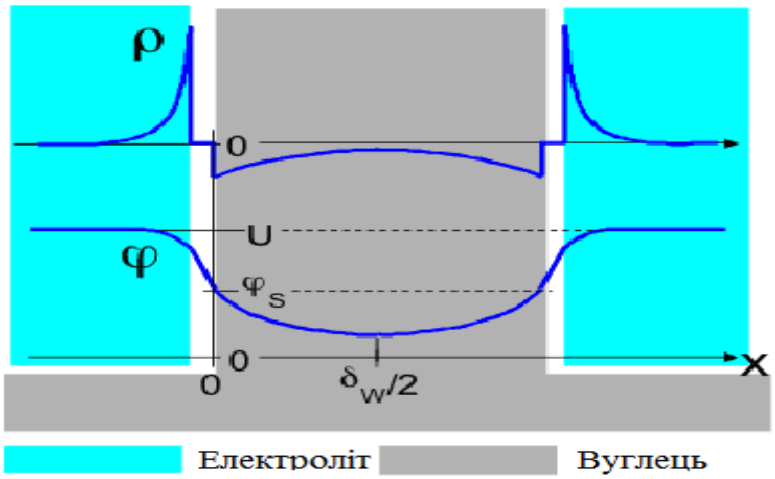


Рисунок 1.11. Зображення розподілу заряду і потенціалу поперек стінки пори [32]

Таким чином, потенціал електрода змінює положення рівня Фермі. Зміна останнього викликає зміну густини станів.

Якщо частина спаду потенціалу розташована в межах твердого тіла, як це показано на рисунку 1.11, стає очевидним, що загальна ємність може бути розділена на два вклади: один – зі сторони електроліту, другий – зі сторони твердого тіла. При цьому обидві ємності з'єднані послідовно, а тому менша з ємностей визначає повну граничну ємність. Це і є обґрунтуванням еквівалентної електричної схеми (рисунок 1.6) межі розділу неметалічного електроду з електролітом.

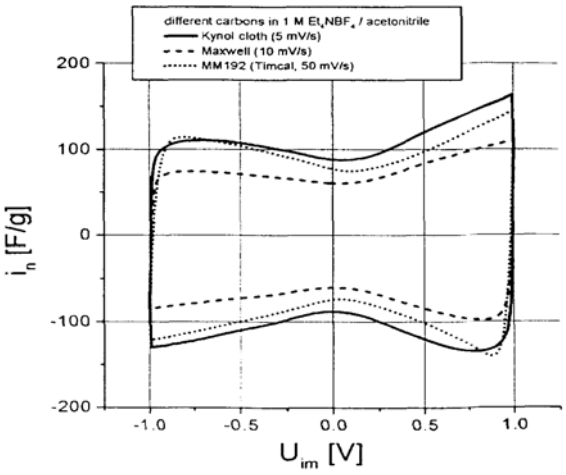


Рисунок 1.12. Вольтамперограми різних видів вуглецю в 1M Et_4NBF_4 в ацетонітрилі [32]

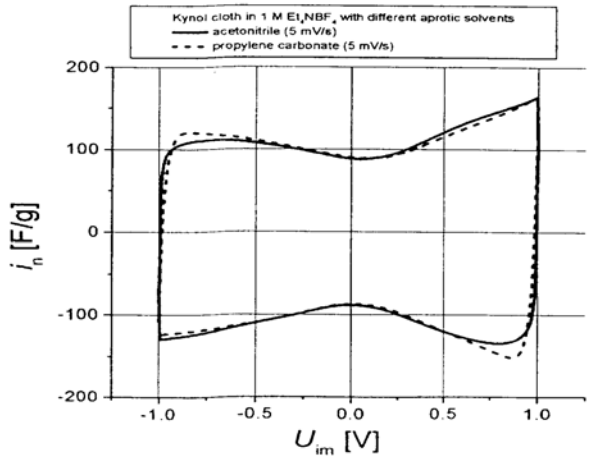


Рисунок 1.13. Вольтамперограми тканинного вуглецевого електроду в електролітах на основі пропілен-карбонату та ацетонітрилу [32]

На рисунку 1.12 відтворені вольтамперограми для різного виду вуглецю в органічному електроліті – 1M Et_4NBF_4 в ацетонітрилі. Видно, що тип вуглецю не змінює їхнього принципового характеру. Для всіх вуглецїв притаманна форма "дросельної заслінки". А це підтверджує припущення, що варіація густини станів носіїв заряду у вуглеці є відповідальною за спостережуваний ефект. Не змінюється характер вольтамперограм і в електролітах з різними органічними розчинниками, як це показано на рисунку 1.13.

Таким чином можна виділити декілька положень, важливих для роботи конденсаторів із подвійним електричним шаром.

По-перше, результуюча питома ємність не обов'язково визначається ємністю шару Гельмгольца. В цьому разі можна говорити, що мала ємність ОПЗ блокує ємність щільної частини подвійного електричного шару в електроліті. Це означає, що для збільшення питомої ємності важливим є не

лише розвинення поверхні розділу, але також збільшення концентрації вільних носіїв заряду в твердому тілі. Зрозуміло, що густина станів має бути настільки висока, наскільки можливо, аби збільшити ємність області просторового заряду, щоб деблокувати ємність шару Гельмгольца.

По-друге, для дуже високої площі поверхні активованого вуглецю більшість стінок пор мають товщину лише в декілька графенових шарів. Слід відзначити, що для площі поверхні >1000 $м^2$/г стінки між порами мають товщину < 1 нм. Для стінки між двома порами товщиною ~1 нм ефекти, про які говорилось вище можуть бути дуже важливими при розгляді довжини екранування (приблизно 0,3 нм) з обох боків. Для площі поверхні > 2000 $м^2$/г товщина стінки пори наближається до товщини лише одного графенового шару. Для таких стінок очікується істотне зниження питомої ємності, тому що здатність екранування стінки пори тепер суттєво обмежена. Слід сказати, що така ситуація може виникнути у випадку, коли повне екранування заряду стає неможливим, особливо при врахуванні, що електроліт входить в контакт із стінкою з обох боків.

Важливо також зазначити, що для оптимізації роботи пористих електродів важливе значення має і гідрофобно-гідрофільні властивості вуглецевих матеріалів, які визначаються у великій мірі їх електронною будовою.

Отже, задача підвищення ефективності накопичення заряду і енергії у ПЕШ на межі електроліту з нанопористим вуглецем неодмінно зводиться до розвинення методів додаткової модифікації пористої структури і електронної будови останнього, які дозволили б усунути вище наведені перепони на цьому шляху, і з’ясування механізмів, що лежать у їх основі. Такий підхід особливо важливий з огляду на те, що жорсткі вимоги ринку щодо вартості однієї фаради ємності та екологічної безпеки, неодмінно актуалізують необхідність відмови від застосування шкідливих речовин як вихідної сировини для активаційної карбонізації і перехід до природної сировинної бази, для якої власне модифікаційні технології виходять на чільне місце.

1.3. Вплив хімічних методів модифікування на пористу структуру та електронну будову активованого вугілля

Для модифікації найчастіше використовують різні кислоти, зокрема – нітратну, луги та термообробку при підвищених температурах у різних атмосферах [33-37]. Така модифікація змінює в першу чергу пористість і пов'язану з нею площу активної поверхні. Водночас вона може привносити поверхневі групи, які будуть брати участь у псевдоємнісному накопиченні енергії. Розвинення хімічних методів активації зумовили появу і електрохімічної модифікації [38, 39]. Зміни властивостей активованих вуглецевих матеріалів після обробки різними методами та в різних умовах зведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1. Властивості активованих вуглецевих матеріалів після обробки різними методами

Метод	**Результат**
Окиснення в рідкій фазі (кисневмісними кислотами)	Збільшення площі поверхні і пористості, зниження густини, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп.
Окиснення в газовій фазі (O_2, H_2O)	Збільшення площі поверхні і пористості, зниження густини, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп.
Обробка плазмою	Збільшення площі поверхні і пористості, покращення змочування, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп, зменшення електричного опору, збільшення електрокаталітичної активності для процесу відновлення кисню.
Теплова обробка в інертному середовищі (N_2)	Зменшення площі поверхні і пористості, більш висока густина, збільшення степені графітизації поверхні, зменшення концентрації поверхневих функціональних груп.

Однак сьогодні найбільш вживаною і результативною виявилася так звана КОН-модифікація, яку розглянемо більш детально.

Базові дослідження Гаррі Марша (Harry Marsh) і Денніса Яна (Dennis S Yan) [40] були скеровані на те, щоб зрозуміти перебіг реакцій між вуглецевим матеріалом і КОН і зрозуміти як процес активації призводить до перетворення непористого, з малою площею питомої поверхні вуглецевого прекурсору у пористий вуглецевий матеріал з великою площею поверхні. Вони

запропонували наступний опис процесу. Базуючись на термодинаміці процесу, реакція між KOH і вуглецевим прекурсором може призводити до формування функціональних груп O-C за наступною схемою:

$$K_2O + C \rightarrow C\text{-}O\text{-}K + K\,.$$

Присутність калію і кисню в сполуці призводить до окислення спряжених вуглецевих атомів, що зв'язуються, в сусідній ламелі впродовж процесу активації. Зовнішні функціональні групи утворюються по краях ламелі. В результаті видалення перехресних зв'язків між сусідніми ламелями, а також утворення нової функціональної групи, ламелі кристаліту перетворюються з нормальної плоскої форми в трохи зморшкувату або згорнуту. Калій в процесі активації впроваджується "in-situ" і впроваджується в ламель кристаліту. Після процесу активації, коли вуглецевий матеріал промили водою, солі калію, що присутні у вуглецевих частинках, екстрагуються вилуговуванням. В той же час, ламель не може повертатися до її звичайного стану (непористої будови), в результаті чого утворюється внутрішня міжшарова порожнеча, забезпечуючи велику площу поверхні вуглецю.

Ця модель була піддана експериментальній перевірці Сонг - Хо Юном (Seong - Ho Yoon) і співробітниками [41]. Найбільш важливим результатом цього дослідження стало розуміння структурного перетворення синтезованих вуглецевих волокон, яке відбувається при збільшенні температури активації від 1073 до 1273 K. Було встановлено, що в "м'яких" умовах активації, коли питома поверхня активованого матеріалу менша від 400 $м^2/г$, наявні невеликі зміни міжшарової відстані d_{002}, але спостерігається різке зниження (від 4,6 нм до 1 нм) висоти залягання площин (002) вуглецю. Цей факт вказує на вибіркове втягування графену в деяких частинах кристалітів вуглецю. У результаті такого часткового окислення формується сходинкова структура. Але морфологія волокна все ще зберігається. При збільшенні температури процесу активації і досягнення площі питомої поверхні більшої від 400 $м^2/г$, зростає відстань між шарами, що є результатом розширення і подальшого руйнуванням по всій площині (002) внутрішнього шару. Це і призводить до перебудови структури

волокна. Відповідна модель перетворень відображена на схемі (рисунок 1.14). Важливою особливістю цієї моделі є:

- часткове окислення графену: по -C-OK, K_2O, і утворення різновиду K_2CO_3 в процесі активації KOH;

- локальні видалення або розширення графенових шарів (в ламелі вуглецевого кристаліту);

- кінцеве руйнування волокнистої структури, яке відбувається з переорієнтацією графенових шарів.

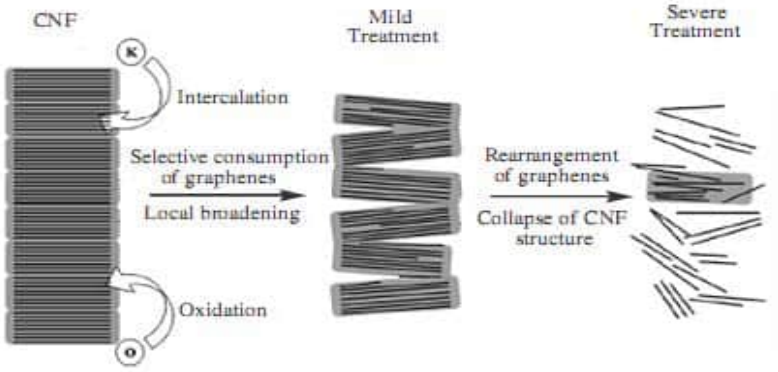


Рисунок 1.14. Модель активації вуглецевого нановолокна гідроксидом калію в діапазоні температур 773÷1273 K в азотній атмосфері [41]

Загалом хімічну реакцію між KOH і вуглецевим матеріалом можна зобразити як:

$$4KOH + C \rightarrow K_2CO_3 + K_2O + 2H_2. \qquad (1.11)$$

KOH реагує з вуглецем при високих температурах з формуванням K_2CO_3, настільки ефективно, наскільки швидко утворюються і дві інші сполуки, а саме K_2O і H_2.

Беручи до уваги розкладання KOH до K_2O і виснаження запасу вуглецю, також відбуваються наступні додаткові реакції впродовж процесу активації:

$$2KOH \rightarrow K_2O + H_2O \qquad (1.12)$$

$$C + H_2O(\text{пара}) \rightarrow H_2 + CO \qquad (1.13)$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad (1.14)$$

$$K_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 \qquad (1.15)$$

$$K_2O + H_2 \rightarrow 2K + H_2O \quad (1.16)$$

$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \quad (1.17)$$

$$K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO \quad (1.18)$$

Пара, що утворилась під час реакції (1.12) призводить до видалення з аморфного вуглецю у реакції (1.12) водню з утворенням пор. Додавання вуглецю також спричиняє перетворення K^+ до K, як показано у реакціях (1.16) і (1.18). Всі ці втрати вуглецю сприяють створенню пористої "мережі" у вуглецевому матеріалі. Цікаво відзначити, що активація KOH має переваги при формуванні вуглецевого матеріалу або вуглецевого прекурсора з парою (реакція (1.12)) або з K_2CO_3 (реакція (1.18)).

Слід звернути увагу на реакцію (1.18), де аморфний вуглець окислюється до CO і утворюється K, який згодом інтеркалюється в вуглецеві ламелі. Рентгенівськими методами було доведено, що реакція (1.18) можлива тільки в неграфітизованих вуглецевих матеріалах. Слід зауважити, що утворення мезопор і їх розширення інтенсифікується при більш високих температурах активації, оскільки розплав K_2CO_3, K_2O, як і пара K, володіють вищою кінетичною енергією.

У роботі [42] оцінено ефект від кількості активуючого агента KOH у процесі активації. Було відзначено, що при співвідношенні 8:1 значення площі питомої поверхні зросло до 3182 $м^2$/г. Збільшення питомої поверхні було обумовлено обширним окисненням атомів вуглецю. Також з’ясовано, що процес розширення мікропор ефективніший від процесу утворення нової мікропори. Через це і є наявність великого числа можливих місць здійснення реакцій в середині мікропор, а не на зовнішній поверхні. У свою чергу, це призводить до перетворення мікропор вуглецевого матеріалу у мезопори. Але подальше збільшення в співвідношенні активізуючого агента до вуглецевого прекурсора (>8:1) спричиняє надлишок вуглецю, що стає причиною руйнування стінки пори, втрати мезопористості, та зменшення, в результаті, питомої площі поверхні.

Більша ефективність активації KOH по відношенні до активації іншими хімічними агентами можна пояснити здатністю K до легкого формування суміші інтеркальованих сполук вуглецю. Крім того, K_2O, що формується у процесі активації KOH, може легко проникнути в пори. K_2O розщеплюється до K, який інтеркалюються в ламелі вуглецевих кристалітів, розширюючи простір між сусідніми вуглецевими шарами, що і веде до суттєвого збільшення величини питомої поверхні.

Перечислені методи дають добрі результати, однак є енерго- та ресурсозатратними, а також супроводжуються певними екологічними проблемами. Але найголовніші застереження щодо застосування цих методів полягає у тому, що вони не забезпечують спряження покращення пористості з електронною будовою. В результаті, в більшості випадків для практики негативне значення має не тільки зменшення густини матеріалу, але і розширення області екранування Томаса-Фермі, а значить, і блокування ємності Гельмгольца. Водночас, поява великої кількості функціональних груп з псевдоємнісними процесами в межах робочих потенціалів не сприяє забезпеченню надвисокої потужнісної спроможності.

1.4. Основні тенденції зміни структури подвійного електричного шару та ефективності енергонакопичення в ньому після фізичних методів модифікування нанопористого вугілля

Серед фізичних методів модифікування нанопористого вуглецю на сьогодні слід виділити термічний та лазерний.

Метою роботи [43] було проведення експериментальних досліджень впливу високотемпературної обробки активованого вуглецевого матеріалу на повітрі без присутності пороутворювача на його структуру і зарядонакопичувальні властивості. Процес термічної активації проводився шляхом його нагрівання на повітрі зі швидкістю 10 ºС/хв в діапазоні температур 100÷800 ºС. Охолодження здійснювалося в режимі виключеної пічки.

Результати проведених досліджень показали, що питома ємність досягає свого максимуму після витримки при 400÷500 ºС впродовж 40÷45 хв. У цьому разі формується система пор з оптимальним співвідношенням між об'ємними долями супермікропор, мікропор, мезопор і макропор, яке складає 15:40:20:25. Крім того, оптимізується розподіл робочих пор за їх діаметром, так що різкий максимум його припадає на $d_{еф.}$=1,5÷2 нм, що, істотно підвищує ємність (на 35÷75 %) і сприяє росту потужності відповідних суперконденсаторів за рахунок зменшення дифузійного опору. Важливим є також те, що така модифікація фактично не викликає падіння провідності нанопористого вуглецю.

Дослідженню можливостей використання технологічних лазерів як інструменту для модифікації властивостей матеріалів було присвячено значна кількість робіт, проте в більшості випадків вони стосуються монолітних матеріалів з впорядкованою структурою (див., наприклад, [44, 45]). В той же час вплив лазерного опромінення на властивості вуглецю з великою питомою поверхнею вивчався набагато менше. Між тим на відміну від звичайних матеріалів наносистеми знаходяться в сильно нерівноважному стані і зовнішній вплив у вигляді короткочасного імпульсу енергії може перевести їх в інший зарядовий і енергетичний стан, причому, регулюючи параметри лазерного імпульсу, такий перехід можна здійснювати цілеспрямовано. Крім того взаємодія лазерного опромінення з нанопористими структурами може приводити до значно більшої різноманітності явищ, ніж у випадку монолітних матеріалів.

В роботі [46] досліджувався вплив потужного лазерного опромінення на вуглецеві матеріали з великою питомою поверхнею, які були леговані металами Mn, Cr. Вибір цих металів був обумовлений їхньою високою електронною густиною [47, 48]. Цікаво зазначити, що легування хромом і марганцем нанопористого вугілля на 10÷20 % підвищує ємність суперконденсаторів, сформованих на його основі, зменшуючи при цьому його питомий опір на 15÷22 %. Опромінення активованого вугілля проводилося імпульсами лазера, який працює в режимі модульованої добротності (τ = 15 нс, енергія в імпульсі

E = 0,015 Дж, частота появи імпульсів f = 28 або 56 Гц), тривалість опромінення змінювалася в межах 100÷300 с. Перемішування порошку активованого вугілля в процесі опромінення здійснювалось в прозорій для лазерного опромінення капсулі з допомогою звукового генератора з частотою 30 Гц. Крім того досліджувані зразки піддавалися імпульсному впливу від лазера, який працює в режимі вільної генерації (τ = 2 мс, E = 40÷60 Дж/см^2).

Встановлено що лазерне опромінення ініціює ущільнення фрактальної структури ПВМ за рахунок спаювання поверхневих карбоксильних груп та ланцюгів із поліспряженими зв'язками. При цьому ефект "зшивання" поверхневих карбоксильних груп суттєво зменшує рухливість атомів металів, зв'язаних із функціональними групами, та зупиняє його вимивання електролітом при циклюванні суперконденсаторів, що, відповідно, збільшує їхню кулонівську ефективність та питому ємність. Водночас лазерне опромінення зменшує розміри поверхневих кластерних утворень впровадженого металу, що призводить до розблокування поверхні нанопористого вуглецю, забезпечуючи можливість широкого керування електронною структурою матеріалу шляхом впровадження більшої кількості металу. Неординарним виявився результат різкого зростання питомого опору та зменшення питомої ємності матеріалу після опромінення зразків, легованих Cr, що виявилося протилежним до тенденції змін відповідних характеристик зразків, легованих марганцем.

Розроблена методика лазерного опромінення ПВМ дає змогу отримувати високоякісний матеріал з вихідної дешевої та екологічно чистої сировини для побудови електрохімічних конденсаторів. На жаль, як і для відомих хімічних методів модифікування поки що не досягнуто розуміння як цілеспрямовано керувати лазерним опроміненням електронною будовою нанопористого вуглецю задля підвищення ефективності зарядонакопичення. Крім цього, на нашу думку, цей метод є енергозатратним і, відповідно, недоцільним з економічної точки зору для широкомасштабного виробництва.

1.5. Фізичні процеси в редокс-конденсаторах та проблема підвищення ефективності псевдоємнісного накопичення енергії

У 1975 році Б. Конуеєм (B.Conway) у співдружності з "Continental Group" [14, 15] з подальшим продовженням досліджень колективами "Pinnacle Research Inc." і "Ginner Inc" з США був запропонований новий напрямок у конденсаторобудуванні – створення так званих псевдоконденсаторів. Принцип їх роботи полягає в тому, що для деяких електрохімічних систем при їх гальваностатичній поляризації заряд Q, який переноситься через межу розділу електрод||електроліт, супроводжується монотонним зростанням (спадом) напруги V комірки впродовж всього часу процесу заряду (розряду), а відношення dQ/dV еквівалентне її ємності. На відміну від накопичення зарядів по обидві сторони блокуючої межі розділу, як у звичайних суперконденсаторах, ємність псевдо- або редокс- конденсаторів забезпечується електрохімічними процесами фарадеєвської природи, що дозволяє досягнути більш ніж десятикратного збільшення диференціальної ємності порівняно з вуглецевими конденсаторами на подвійному електричному шарі. Псевдо- або редокс-конденсатори, мають ємність електрохімічної природи, а не електростатичної і за своєю суттю утворюють зовсім нову, самостійну групу електрохімічних систем, які суперконденсатори нагадують лише формою зміни потенціалу з часом, а з джерелами струму їх споріднює фарадеєвська природа струмоутворюючих реакцій. Псевдоконденсатор в принципі не може досягати максимально можливої потужності, властивої суперконденсаторам (через лімітування швидкістю фарадеєвського процесу, яка значно менша від швидкості при електростатичному розряді) і кількості циклів "заряд-розряд". Проте він може володіти значно вищою питомою ємністю, ніж довільний суперконденсатор. В свою чергу, псевдоконденсатори, поступаючись питомою енергією деяким видам електрохімічних систем джерел струму, мають характеризуватися суттєво вищою кількістю циклів "заряд-розряд".

Загалом, практикуються два підходи до стратегії побудови систем псевдоконденсаторів [49, 50]:

1. Використання розчинених у фоновому електроліті редокс-пар Fe^{2+}/Fe^{3+}; S^{2-}/S_2^{2-}. Наприклад, одномолярні редокс-системи в процесах $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \Leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ забезпечують максимальну ємність при [ox] = [red] рівну ~ 500 Ф/см^3 [6]. Головний недолік – низьке значення напруги одиничного елементу та вузький діапазон потенціалів зворотності процесів.

2. Застосування двох видів фарадеєвських процесів, що протікають на твердих електродах:

а) реакції утворення нестехіометричних фаз гідрогенування оксидів металів платинової групи (Ru, Ir) [51-53]:

$$RuO_2 + xH^+ + xe^- = RuO_{2-x}(OH)_x,$$

б) реакції інтеркаляції – деінтеркаляції в інтервалі значень x, що відповідають визначальному вкладові ентропійної складової в хімпотенціалі впровадженого атома ($\sim RT/2F\ln\{x/(1-x)\}$), де $x < 0{,}1$ – "окупаційний" фактор, тобто фактор заповнення граткових "гостьових" позицій.

Основними недоліками є: напруга не перевищує 1 В і матеріали дуже дорогі (електроди групи а) та низькі потужності, ємності, циклічності (електроди групи б). Так, згідно [51], виготовлений псевдоконденсатор представляв собою два ідентичні електроди з $RuO_{2-x}(OH)_x$, розділені 38% розчином сірчаної кислоти. Його параметри приведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2. Параметри псевдоконденсатора з оксидно-рутенієвими електродами

Напруга, В	**Поверхнева електродна ємність, Ф/см^2**	**Питома ємність матеріалу, Ф/г**	**Питома енергія активної системи, Вт·год/кг**	**Густина енергії активної системи, Вт·год/л**	**Кількість циклів**
1	4,8	760	26	52	60000

Видно, що такий шлях неминуче пов’язаний з недостатньо великою питомою енергією та дуже високою ціною. Для подолання цих недоліків у [50] був розвинутий інтеркаляційний.

В якості об’єктів досліджень служив дисульфід титану (TiS_2), котрий володіє високою електропровідністю, що дуже важливо з точки зору потужнісних параметрів, і не менш як в 50 разів дешевший від оксидів рутенію. Для структурно незмінної гратки він може забезпечувати непогану псевдоємність лише при невисоких густинах струму, що зумовлено неспіврозмірністю коефіцієнта дифузії іонів по ван-дер-ваальсових областях кристалу і темпу їхньої подачі на міжфазну межу. В результаті цього спостерігається сильна зміна потенціалу поверхні електрода уже при низьких значеннях концентрації впроваджених іонів, що веде до швидкого припинення топохімічних процесів, зумовлюючи, тим самим, невисоке значення псевдоємності. Вихід із даної проблемної ситуації полягав у модифікації кристалічної гратки вихідних матеріалів, напрямленій на покращення дифузійних властивостей, шляхом "активування" "гостьових" ступеней вільності інтеркаляційним розширенням ван-дер-ваальсових проміжків, а непружність структури сприятиме цьому. Останнього можна досягти, наприклад, процесами інтеркаляції – деінтеркаляції гідратованими або сольватованими іонами. Це призводило до значного підвищення коефіцієнтів дифузії, розвинення внутрішньої поверхні, а значить, і збільшення потужності. А можливість застосування органічних розчинів електролітів дає підстави для досягнення високих робочих напруг, які в поєднанні з ростом "гостьового" навантаження забезпечуватимуть високі значення питомої енергії.

Для TiS_2 його зарядно-розрядні характеристики покращуються по крайній мірі, протягом перших 3÷5 циклів, після чого спостерігається тенденція до стабілізації параметрів. Кулонівська ефективність сягає значень 70÷80 % і практично не змінюється з подальшим ростом кількості зарядно-розрядних циклів. В таблиці 1.3 приведено результати вимірювань для дисульфіду титану.

Таблиця 1.3. Параметри гальваностатичних циклів для TiS_2

Параметри	**I цикл**	**II цикл**	**III цикл**
Область квазілінійної зміни потенціалу, В	0,9÷2,47	0,8÷2,46	0,8÷2,53
Δx в Li_xTiS_2 для інтервалу квазілінійної зміни потенціалу	0,195	0,378	1,065
Питома ємність матеріалу, Ф/г	112,0	204,8	554,2
Запасена питома енергія матеріалу, Вт·год/кг	82,6	153,8	443,3

Як видно, інтеркаляційна активація в сукупності з "тренувальними" циклами відіграє суттєву роль в досягненні певних значень параметрів. Зазначимо, що ємність неактивованого матеріалу не перевищувала ~ 5 Ф/г. Як випливає з діаграм Найквіста (рисунок 1.15), після інтеркаляційної активації суттєво змінюється і кінетика процесу інтеркалювання. Як і передбачалося, спостерігається перехід від кінетично-дифузійного контролю до переважно кінетичного за рахунок більш значного зменшення коефіцієнта Варбурга порівняно з падінням опору стадії переносу заряду.

Характер розрядних кривих і параметри циклів залежать не тільки від параметрів режимів наноінтеркаляційного активування, але і від властивостей вихідної матриці та електрохімічної системи в цілому. Застосування удосконаленої технології отримання дисульфіду титану [54] та оптимізація режимів активації дозволили отримати результати для монокристалічних зразків, які зведено в таблицю 1.4.

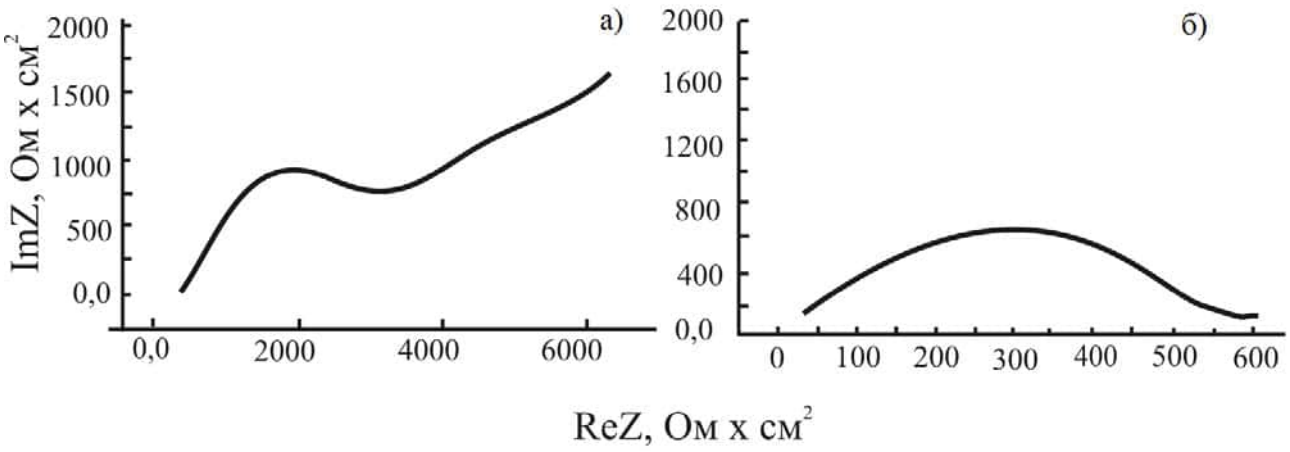


Рисунок 1.15. Діаграми Найквіста для дисульфіду титану в діапазоні частот 10^{-2}÷10^5 Гц при x=0,75 до (а) і після (б) інтеркаляційного модифікування

Таблиця 1.4. Параметри псевдоконденсаторних систем на базі розширеного дисульфіду титану (TiS_2)

Система	**Інтервал робочих напруг**	**Питома ємність матеріалу**	**Питома енергія системи**
	В	Ф/г	Вт·год/кг
TiS_2 - Li	2,5÷0,6	540	318,6
TiS_2 - LiAl	2,0÷1,0	800	234,8
TiS_2 - TiS_2	2,2÷0,2	1156	250,3

Сьогодні також активно ведуться роботи із створення псевдонденсаторів, в яких середовищем накопичення заряду служать провідні полімери (див, наприклад, [55-61]). Молекули таких органічних речовин, подібно до молекул напівпровідникових матеріалів, мають центри захоплення іонів, а їхній механізм провідності аналогічний електронний-дірчастій провідності напівпровідників. Завдяки тому, що іони накопичуються в об’ємі полімеру, а не на поверхні провідного електроліту, ємність таких конденсаторів значно вища, ніж "звичайних" суперконденсаторів. Вивчається можливість поєднання полімерів з матеріалами, що формують суперконденсатор, наприклад поліпропілену з вуглецевими нанотрубками. Для таких систем була досягнута досить висока питома енергія і питома потужність. Однак, тривала стабільність впродовж великої кількості циклів, може бути проблемною. Має місце набухання активних полімерів, що призводить до втрати енергії з часом.

Псевдоємнісне накопичення енергії у водних розчинах можна забезпечити і шляхом прививття гідрофільних функціональних груп до поверхні активованого вуглецю, які братимуть участь у окисно-відновних процесах.

Короткі висновки до першого розділу та постановка задачі

1. Аналіз основних наявних в літературних джерелах результатів щодо механізмів впливу фрактальної будови і домішкової енергетичної топології нанопористих біовуглеців на ефективність накопичення енергії на їх межі з електролітом показав, що вони тільки вказують напрямок пошуків ідеальних матеріалів для суперконденсаторів, а не відповідають на запитання, якою повинна бути конкретні фрактальна структура та електронна будова властивості цих матеріалів.

2. Незважаючи на значні зусилля і величезну кількість публікацій, які, на жаль, скеровані не на поглиблення розуміння фізичних механізмів накопичення енергії і заряду в ПЕШ, а на безсистемне залучення все більшого і більшого числа нових матеріалів, яке не має сенсу без знаходження відповідей на низку важливих питань, пов'язаних з деблокуванням Гельмгольцевої ємності, оптимальним спряженням пористості і електронної будови, квантовими ефектами кулонівської блокади ПЕШ та дифузії у субнанопорах. Більше того, задача збільшення диференціальної ємності нанопористих вуглеців шляхом модифікації електронного енергетичного спектру навіть не формулювалася.

3. Існуючі окремі роботи, які висвітлюють дані про матеріали з питомою поверхнею ~ 3000 м^2/г і вище та відповідно великою питомою ємністю не обґрунтовуються переконливо. Тобто нехтуються теоретично можливі (лімітуючи величини) та не конкретизуються вклад і механізми псевдоємнісних ефектів, не розглядається їх оптимізація.

Виходячи з цього, основною задачею наших досліджень буде встановлення фізичних закономірностей впливу домішкової енергетичної топології та фрактальної будови нанопористих вуглецевих матеріалів на процеси ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії на їхній межі з електролітом, з'ясування їх співвідносного вкладу та знаходження технологічних умов забезпечення їх спряження, що на практиці дозволило б суттєво покращити параметри супер- і редокс- конденсаторів.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Прецизійна порометрія

Пориста структура є одним з важливих параметрів НВМ, яка визначає площу його активної поверхні і впливає на значення ємності ПЕШ межі розділу з електролітом. У зв'язку з цим постає необхідність детального вивчення структурно-морфологічних властивостей таких матеріалів та аналізі впливу на них різних технологічних факторів (параметрів активаційної карбонізації, умов модифікації, режимів ультразвукової обробки та інтеркаляційної наноінженерії тощо). Одним із надійніших методів є метод сорбції газів, зокрема, азоту. У цьому випадку молекули адсорбату взаємодіють тільки з доступною для них поверхнею матеріалу, даючи інформацію про наявність та кількість у ньому відкритих пор.

Визначення площі поверхні методом BET. В результаті фізичної адсорбції на поверхні НВМ формується мономолекулярний шар газових молекул [62]. Якщо площа, яку займає кожна молекула, відома, а масу адсорбованого газу можна виміряти, тоді можна розрахувати площу покриту газом-адсорбатом, тобто площу поверхні досліджуваного матеріалу. В реальних умовах об'єм адсорбованого газу залежить від тиску газу у системі. Цей об'єм може суттєво перевищувати об'єм, що займають молекули у вигляді моношару. Тому Брунауер, Еммет і Теллер розробили теорію полімолекулярної адсорбції, на основі якої можна проаналізувати різні типи ізотерм адсорбції, які описують ріст об'єму газу, адсорбованого поверхнею, з часом, при постійній температурі в залежності від реального тиску газу p і тиску насиченого газу p_0 у системі. Модель Брунауера, Еммета і Теллера (BET) ґрунтується на трьох важливих припущеннях [63]:

1) поверхня адсорбенту однорідна і, відповідно, всі адсорбційні центри енергетично еквівалентні;

2) адсорбційні центри пошарово заповнюють молекули адсорбату, причому молекули в усіх шарах, після першого, розглядаються як абсолютно ідентичні;

3) модель враховує лише сили взаємодії між молекулами адсорбату і адсорбенту ("вертикальні" сили) і нехтує силами взаємодії між молекулами адсорбату на поверхні в даному адсорбційному шарі ("горизонтальні" сили).

Найчастіше для обробки експериментальних даних використовують рівняння BET:

$$\frac{1}{W\left[p/p_0-1\right]}=\frac{1}{W_mC}+\frac{C-1}{W_mC}\left(p/p_0\right), \qquad (2.1)$$

де p – тиск газу, p_0 – тиск його насиченої пари, W – маса газу, адсорбованого при відносному тиску p/p_0, W_m – маса адсорбованої речовини, що утворює моношар на всій поверхні адсорбату, C – константа BET, що відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбованому шарі і, отже, її значення характеризує взаємодію адсорбент-адсорбат.

Залежність $\frac{1}{W\left[p/p_0-1\right]}=f\left(p/p_0\right)$ має вигляд прямої з нахилом $s=\left(C-1\right)/W_mC$, що відтинає на осі ординат відрізок $i=1/W_mC$ (рисунок 2.1) [64].

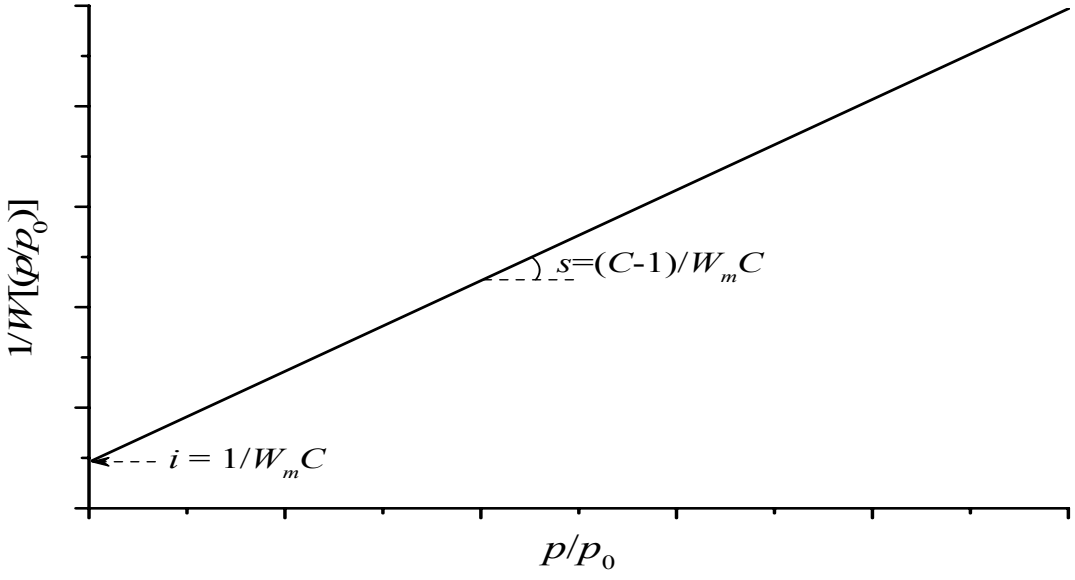


Рисунок 2.1. Крива адсорбції газу

Отриману залежність, яка визначає W_m, можна використати для аналізу ізотерм, побудованих при відносних тисках $p/p_0 = 0{,}05 \div 0{,}35$. Розрахувавши об'єм W_m адсорбованого газу у вигляді моношару, можна знайти загальну площу поверхні за формулою (2.2), яка відповідає цьому моношару.

$$S_t = \frac{W_m N_A A_{cs}}{M}, \tag{2.2}$$

де N_A – число Авогадро, M – молярна маса адсорбату, A_{cs} – площа поперечного перерізу молекули адсорбату.

Найчастіше для визначення питомої площі поверхні використовують азот, для якого значення константи C для більшості твердих поверхонь знаходиться в діапазоні 50÷250, що запобігає локальній адсорбції. Для гексагонального щільного моношару азоту при 77 К площа поперечного перерізу A_{cs} для азоту складає 0,162 нм^2.

Визначення структури пористості. В різних зразках, і в одному й тому ж зразку окремі пори можуть значно відрізнятися як за формою, так і за розміром. Особливий інтерес у багатьох випадках може представляти поперечний розмір пор, зокрема діаметр циліндричних пор або відстань між стінками щілиноподібних пор [65].

Для визначення об'єму мікропор в присутності мезопор використовують t-метод Хелсі [66]. Для цього вимірюють ізотерму адсорбції азоту і з неї визначають окремо питомі площі загальної і мікропористої поверхні. t-крива являє залежність об'єму адсорбованого газу V від статистичної товщини адсорбованого шару t. Суть методу полягає в тому [65], що вихідну ізотерму адсорбції в діапазоні відносних тисків $p/p_0 = 0{,}2 \div 0{,}5$ подають як функцію нової змінної t, яка називається статистичною товщиною адсорбційного шару і визначається виразом:

$$t = \sigma \frac{W}{W_m}, \tag{2.3}$$

де σ – мономолекулярна товщина адсорбційної плівки, яка для азоту при $T = 77$ К становить 0,354 нм.

Для мікропористих матеріалів у присутності мезопор залежність об'єму адсорбованого газу V від t являє собою пряму лінію, екстраполяція якої до перетину з віссю V дає можливість визначити об'єм мікропор, а за тангенсом кута нахилу розрахувати площу поверхні мезопор.

Класичні теорії, такі як Дубініна-Радушкевича (DR) і Дубініна-Астахова (DA) [67] не дозволяють повністю описати заповнення мікропор і вузьких мезопор. Це призводить до заниження справжніх розмірів і помилок у розрахунках. Сучасний підхід до опису ізотерм адсорбції та розподілу пор за розмірами для мікропористих матеріалів ґрунтується на квантово-механічних розрахунках, які полягають у побудові теоретичних ізотерм для різних пар мікропористий адсорбент-адсорбат. Часто розрахунки проводять за допомогою теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT), яка застосовується для опису мікро- та мезопористих вуглецевих матеріалів [68].

Для визначення об'єму мезопор та розподілу пор за розмірами, механізм адсорбції в яких описується теорією капілярної конденсації [69], найдоцільніше застосовувати метод Баррета-Джойнера-Халенда (BJH). Розподіл пор за розмірами, як правило, визначають з ізотерми десорбції, оскільки вона для того ж об'єму газу дає менший відносний тиск, тобто використовується менше енергії. Таким чином, ізотерма десорбції ближча до істинної термодинамічної рівноваги. Розрахунок розмірів мезопор проводиться за допомогою рівняння Кельвіна для пор циліндричного вигляду:

$$r_m = \frac{-2\gamma V_L}{RT\,ln(p/p_0)}, \qquad (2.4)$$

де γ – поверхневий натяг азоту в точці кипіння ($8{,}85\cdot10^7$ Дж/см^3 при 77 К), V_L – молярний об'єм рідкого азоту (34,7 см^3/моль), T – температура кипіння азоту (77 К), p/p_0 – відносний тиск азоту, R – газова стала, r_m –радіус пор за Кельвіном [70].

Оскільки перед початком конденсації має місце деяка адсорбція на стінках пор, тому r_m не є істинним радіусом пор, тим більше, що при десорбції

адсорбований шар залишається на стінках при випаровуванні. Істинний радіус пор обчислюється згідно рівняння:

$$r_p = r_m + t\,, \tag{2.5}$$

де t – товщина адсорбованого шару. Статистичну величину t можна вважати рівною 3,54 (V_{ads}/V_m), де 3,54 Å – товщина молекулярного шару азоту, а V_{ads}/V_m – відношення об'єму адсорбованого азоту при цьому відносному тиску до об'єму, необхідного для створення суцільного моношару на непористому зразку такого ж складу.

Значення статистичної товщини задається емпіричними рівняннями де Бое (2.6) або Хелсі (2.7) [71]:

$$t_B\left[\mathring{A}\right] = \left(\frac{13{,}99}{0{,}034 - log\left(p/p_0\right)}\right)^{1/2}, \tag{2.6}$$

$$t_H\left[\mathring{A}\right] = 3{,}54\left(\frac{5}{-2{,}303 log\left(p/p_0\right)}\right)^{1/3}. \tag{2.7}$$

У наших експериментах ізотерми сорбції НВМ отримували при температурі кипіння азоту $\left(T = 77\ \mathrm{K}\right)$ на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі 453 К впродовж 20 годин. Величину питомої поверхні S_{BET} (м^2/г) визначали багатоточковим методом BET в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $p/p_0 = 0{,}050 \div 0{,}035$. Загальний об'єм пор V_{total} (см^3/г) розрахований за кількістю адсорбованого азоту при $p/p_0 \sim 1{,}0$. Об'єм мікропор V_{micro} (см^3/г), питому поверхню мікро- S_{micro} (м^2/г), мезопор S_{meso} (м^2/г) і середній діаметр пор d знаходили за t - методом.

2.2. Фрактальний аналіз методом малокутового рентгенівського розсіювання

Малокутове розсіяння рентгенівських променів (SAXS) аналізує в речовині неоднорідності розподілу електронної густини. Тому відповідний метод є одним з найбільш ефективних методів вивчення надатомної структури

речовини в діапазоні розмірів від 1 до 100 нм. Важливою перевагою цього методу є можливість дослідження повністю невпорядкованих об'єктів, до яких також належать аморфні вуглецеві матеріали. Основні співвідношення, що пов'язують структурні характеристики нанооб'єктів з інтенсивністю розсіяння визначаються їх розсіювальною здатністю відносно речовини основи. Завдяки цьому метод SAXS широко використовується для визначення розмірів і розподілу пор та структурних характеристик фрактальних кластерів.

Основну експериментальну проблему методу SAXS - формування вузького пучка рентгенівського випромінювання та його фокусування на приймальній щілині детектора ми вирішували за допомогою експериментальної установки схема якої наведена на рисунку 2.2.

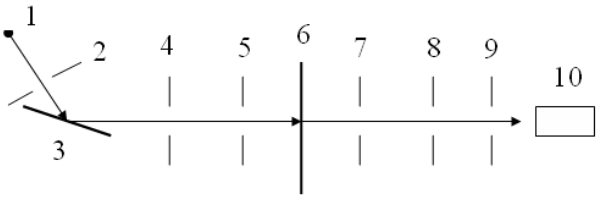


Рисунок 2.2. Схема експериментальної установки SAXS

Первинний пучок (1) випромінювання з фокуса рентгенівської трубки через вхідну щілину (2) монохроматора потрапляє на плоский монокристал LiF з відбивальною площиною (200). Монохроматизований пучок променів через щілини (4) та (5) потрапляє на зразок (6). За допомогою щілини (4) шириною 0,1 мм формуються просторові розміри пучка, а встановлена перед зразком захисна щілина (5) призначена для зменшення інтенсивності фонового розсіяння від країв щілини (4). В якості щілини (5) використано спеціальний щілинний пристрій, який передбачає можливість переміщення країв щілини в напрямку перпендикулярному до падаючого пучка. Зразок (6) поміщується в кювету, яка фіксується в тримачі зразків, призначеному для суміщення осі зразка з віссю гоніометричного пристрою. Оптимальна товщина зразка визначається з умови, що $\mu_L d \approx 1$, де μ_L - лінійний коефіцієнт поглинання.

Зокрема для високопористих вуглецевих матеріалів оптимальна товщина $d \approx 2$ мм. Розсіяне зразком випромінювання потрапляє в коліматор, що складається з вхідної щілини (7) та розсіювальної щілини (8) шириною 0,1 мм, призначених для зменшення інтенсивності фонового розсіяння у повітрі. Приймальна щілина детектора (9) визначає кутову роздільну здатність дифрактометра. В якості детектора розсіяного випромінювання (10) використовували сцинтиляційний лічильник. Вихідні сигнали детектора аналізували за допомогою електронно-обчислювального комплексу УЕВУ-3М, спряженого з комп'ютером. Використання колімаційної системи дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи з $s = 0{,}1\,\text{нм}^{-1}$, де $s = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\vartheta)$ - хвильовий вектор, 2ϑ - кут розсіяння. Ширина приймальної щілини детектора 0,1 мм забезпечувала кутове розділення $\Delta 2\vartheta = 0{,}03^\circ$. Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування кроком $0{,}05^\circ$, час експозиції $\tau = 125$ с. В ділянці найменших кутів розсіяння на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням в зразку. З метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували наступне співвідношення:

$$I^*(2\vartheta) = I_{exp.}(2\vartheta) - T \cdot I_0(2\vartheta), \qquad (2.8)$$

де $I^*(2\vartheta)$ - істинна інтенсивність розсіяння, $I_{exp.}(2\vartheta)$ - експериментальна інтенсивність розсіяння, $I_0(2\vartheta)$ - розподіл інтенсивності первинного пучка, $T = I_{exp.}(0)/I_0(0)$ - коефіцієнт трансмісії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при нульовому положенні детектора). Для визначення коефіцієнта трансмісії проводили вимірювання інтенсивності розсіяння в положенні детектора $2\vartheta = 0^\circ$ методом поглинальних фільтрів. В отримані криві інтенсивності розсіяння внесена колімаційна поправка на висоту приймальної щілини детектора.

Визначення ефективних радіусів інерції пор та їх розподілу. Одним з найпростіших методів визначення радіусів інерції та побудови об'ємної функції

розподілу є метод дотичних [72]. Даний метод ґрунтується на наближенні Гіньє для інтенсивності розсіяння порами певного радіуса. На основі аналізу кривої інтенсивності розсіяння, він дозволяє визначити радіуси інерції декількох фракцій пор (від найменших до найбільших) та їх об'ємний вміст.

Інший метод побудови об'ємних функцій розподілу ґрунтується на безпосередньому розв'язку інтегрального рівняння:

$$I(\mathrm{s}) = \int_0^{R_{max}} i_0(sr) m^2(r) D_v(r) dr, \qquad (2.9)$$

де $i_0(sr)$ - формфактор розсіяння, $m(r)$ - функція, що пов'язує ефективний розмір частинки та її об'єм, зокрема для сферичних частинок $m(r) = \frac{4}{3}\pi r^3$, $D_v(r)$ - об'ємна функція розподілу, R_{max} - максимальний радіус частинки.

Для визначення функції $D_v(r)$ з інтегрального рівняння (2.9) використовують метод непрямого Фур'є – перетворення, який реалізовано в пакеті прикладних програм GNOM. В роботі розрахунок функцій розподілу пор в досліджуваних матеріалів проводили в рамках моделі полідисперсних сферичних частинок. Значення максимального радіуса пор R_{max} підбирали таким, щоб забезпечити мінімальне відхилення модельної інтенсивності розсіяння, розрахованої за формулою (2.9), від експериментальної інтенсивності розсіяння.

Визначення питомої площі поверхні пор. Для її визначення методом SAXS виникає необхідність в розрахунку інваріантів інтенсивності розсіяння, тобто структурних характеристик пор, які можуть бути безпосередньо визначені через інтенсивність розсіяння [73]. Для розрахунку площі поверхні та об'єм пор, розглядають асимптотичну поведінку інтенсивності на великих кутах розсіяння ($s \to \infty$), відому як закон Порода [74]:

$$I(s) = I_p + \frac{K_p}{s^4}, \qquad (2.10)$$

де I_p - постійна величина, яка характеризує внесок атомного розсіяння в інтенсивність малокутового розсіяння, а константа Порода K_p є пропорційною до повної площі поверхні пор [74].

Розрахунок параметрів I_p та K_p виконується шляхом побудови графіків залежностей $s^4 I(s) = f(s^4)$. Тоді, виділивши на графіках лінійні ділянки при $s \to \infty$, параметри I_p та K_p можна визначити методом найменших квадратів. Визначивши константу Порода, можна розрахувати інваріант Порода, значення якого пропорційне до об'єму пор: $Q_p = \int_0^{s_{max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{S_{max}}$, де s_{max} - максимальне значення хвильового вектора. Питому площу поверхні пор обчислюють за формулою:

$$\frac{S}{m} = \pi w \frac{K_p}{\rho_m Q_p}, \tag{2.11}$$

де $w = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_x}$ - об'ємна частка пор, ρ_m - реальна густина, ρ_x - структурна густина матеріалу.

Визначення характеристик фрактальних агрегатів. Метод SAXS володіє унікальною можливістю визначення фрактальної розмірності нанооб'єктів. Якщо фрактальний кластер формується за механізмом агрегації первинних наночастинок (об'ємний фрактал), просторовий розподіл густини кластера можна описати таким чином:

$$\rho(r) = \rho_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{3-D_v}, \tag{2.12}$$

де r_0, ρ_0 - радіус та густина первинних наночастинок, D_v - фрактальна розмірність, причому $1 < D_v < 3$.

Оскільки інтенсивність розсіяння безпосередньо пов'язана з просторовим розподілом густини, її кутова залежність також виявлятиме степеневу залежність:

$$I(s) \sim s^{-n}, \tag{2.13}$$

де показник n рівний фрактальній розмірності.

Таким чином, на побудованій в логарифмічних координатах $\lg I(s) = f(lg\, s)$ крива інтенсивності в певному кутовому діапазоні спостерігатиметься лінійна ділянка, яка відповідає розсіянню фрактальними агрегатами. Фрактальну розмірність в цьому випадку визначають за нахилом лінійної ділянки:

$$D_\nu = -\frac{\Delta(lg\, I(s))}{\Delta(lg\, s)}. \tag{2.14}$$

На відміну від об'ємних, поверхневі фрактальні агрегати характеризуються негладкою (шорсткою) міжфазною поверхнею. Їх розмірність змінюється в межах $3 < D_s < 4$. Значення $D_s = 4$ відповідає формуванню гладкої поверхні кластера. Аналогічно, розсіяння поверхневими фрактальними кластерами також приводитиме до появи лінійної ділянки на кривій $\lg I(s) = f(lg\, s)$, нахил якої визначається фрактальною розмірністю поверхні: $n = 6 - D_s$, відповідно $D_s = 6 - n$.

2.3. Імпедансна спектроскопія та гальваностатична хронопотенціометрія

Імпедансна спектроскопія відіграє в методах досліджень таку ж роль, як метод диференціального числення в математиці. З появою сучасних персональних комп'ютерів і автоматизованих експериментальних установок її можливості важко переоцінити. Суть цього методу полягає у аналізі відклику системи на слабкі синусоїдальні сигнали з широкого частотного інтервалу ($10^{-3} \div 10^{6}$) Гц на основі комплексної передавальної функції, яка носить назву імпедансу Z^* [75-77]. Її графічне відображення в декартових кординатах дійсної (Z') і уявної (Z'') ї складових називають діаграмами Найквіста, або ж годографами імпедансу.

Основна задача імпедансного аналізу зводиться до побудови імпедансної моделі, яка може репрезентуватися еквівалентною електричною схемою, що адекватно відображає властивості досліджуваного об'єкту, і її параметричної

ідентифікації. Найпростіші еквівалентні електричні схеми, та відповідні їм годографи імпедансу для об'єктів з ПЕШ, подані на рисунку 2.3 [76].

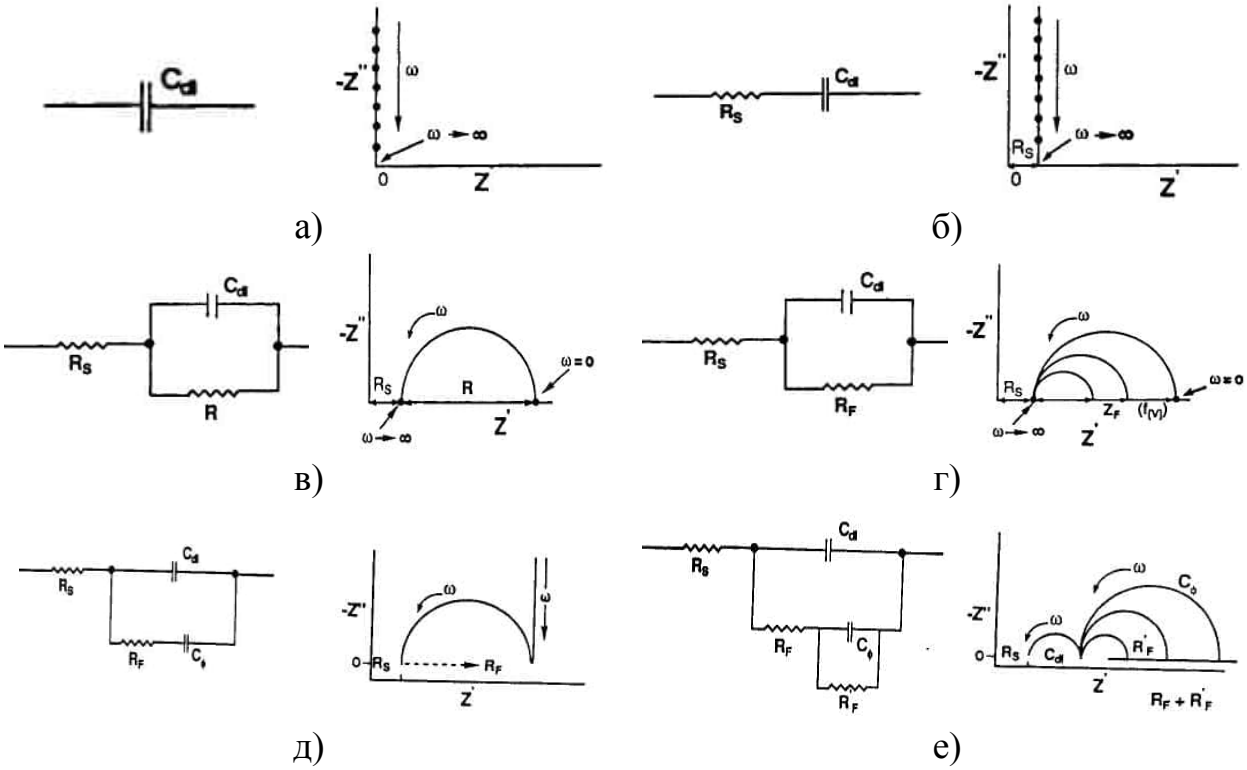


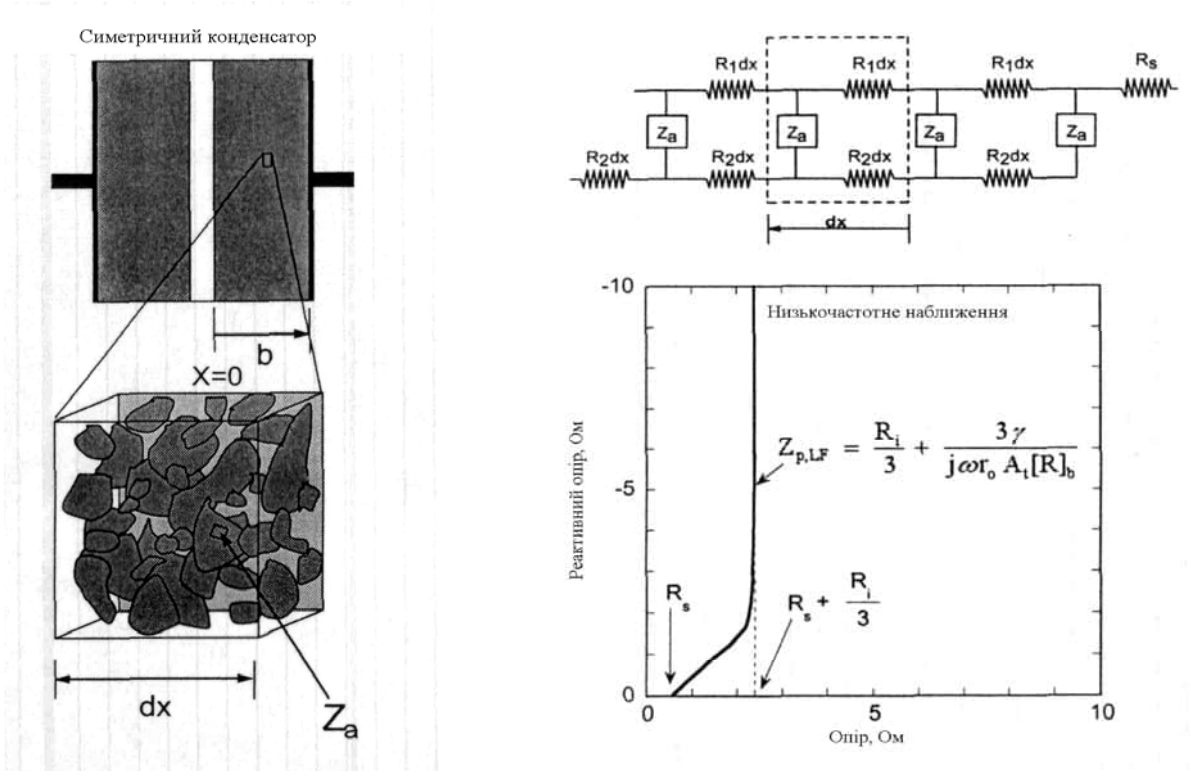
Рисунок 2.3. Найпростіші еквівалентні схеми та відповідні їм годографи імпедансу

Еквівалента схема, що включає послідовно з'єднані опір та ємність (рисунок 2.3 б), визначається наступним імпедансом $Z=R+1/i\omega C$. При врахуванні опору електродів та опору електроліту імпеданс моделюється еквівалентною схемою поданою на рисунках 2.3 (в, г).

Наявність псевдоємності враховує фарадеєвський імпеданс (рисунок 2.3 (г, е)). Модель адсорбції представлена схемою та годографом імпедансу (рисунок 2.3 д).

Теорія імпедансу пористих електродів вперше була розвинена Де Леві. Він описав поведінку пористого електроду, представляючи структуру матеріалу як набір однорідних циліндричних пор, що не перетинаються в твердій матриці. У випадку ідеально поляризованої поверхні електроду еквівалентна схема представляла трансмісійниий RC - ланцюг.

Для опису комплексного імпедансу пористих електродів з лімітуючою дифузією використана теорія Паша і Міка. Еквівалентна схема Паша аналогічна еквівалентній схемі ідеально поляризованого електроду за винятком того, що Паш включив елементи з опорами в багатоланкове коло, що описати опір електрода від колектора струму до нескінченно малого елементу об'єму (рисунок 2.4 б).



а) б)

Рисунок 2.4. Геометричне представлення (а) та еквівалентна схема (б) для моделювання імпедансу електрохімічних конденсаторів згідно з теорією Паша

У дисертаційній роботі імпедансні виміри проводилися в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^{6}$ Гц за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Амплітуда вимірювального сигналу не перевищувала 5 мВ. Видалення сумнівних точок проводилося фільтром Дирихле. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Адекватність побудованих

імпеданс них моделей пакету експериментальних даних була підтверджена повністю випадковим характером частотних залежностей залишкових різниць першого порядку.

Особливості вимірювання надвеликої ємності та опору методом хронопотенціометрії подані в , тому зупинимося тільки на основних моментах.

Найбільш наближеним до практичних застосувань методом виміру внутрішнього опору електрохімічних конденсаторів (R) є метод, який полягає в осцилографічній фіксації провалу напруги (ΔU) конденсатора в момент підключення його до певного зовнішнього опору (R_H) (рисунок 2.5).

Внутрішній опір визначається стрибком потенціалу $\Delta U=IR$ при зміні протікання напрямку струму.

Вимірювання питомої ємності та внутрішнього опору здійснювались при постійному струмі в межах 1÷500 мА з точністю до 2 %; напруга на затискачах елементу становила 1 В і 2,6 В для водного і органічного електролітів відповідно; максимальна кількість заряд-розрядних циклів – $3\cdot10^3$. Ємність розраховувалася за формулою $C = \Delta q / \left(U_{max} - \Delta U\right)$, де $\Delta q = I \cdot t_{\text{роз}}$ – заряд, $t_{\text{роз}}$ – час розряду, $U_{\max}$ – максимальна робоча напруга при накопиченні заряду Δq.

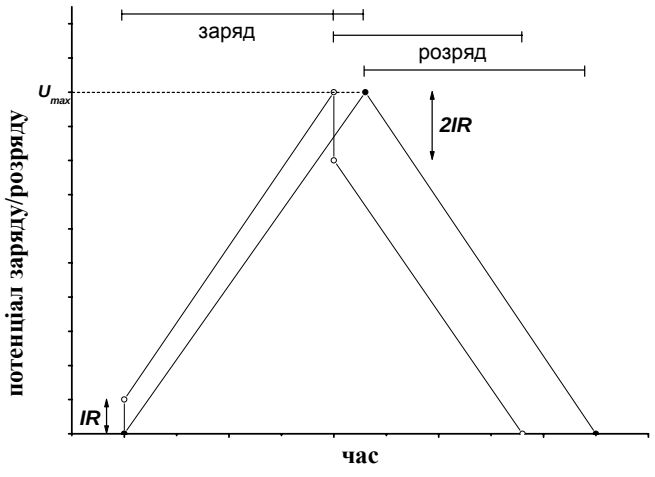


Рисунок 2.5. Схематична діаграма визначення внутрішнього опору R ПЕШ при заряді/розряді електрохімічного конденсатора; (●) – зміна потенціалу заряду/розряду при відсутності впливу IR; (○) – зміна потенціалу заряду/розряду для системи, в якій очікується опір R

2.4. Циклічна вольтамперометрія

Один з достатньо складних електрохімічних методів досліджень є циклічна вольтамперометрія (ЦВА). Вона використовується доволі часто, оскільки дозволяє отримувати детальну експериментальну інформацію про кінетику процесів багатьох хімічних систем. Теоретичні основи ЦВА детально викладені в роботах [78-81].

Реалізація циклічної вольтамперометрії в електрохімічних системах забезпечить достатній обсяг інформації щодо досліджуваної системи. Наприклад, електрохімічна активність системи при фарадеєвських реакціях, опір комірки та ємність.

В ЦВА визначаються початковий і граничний потенціали. Ці дві межі визначають потенціальне вікно, в якому виконується розгортка потенціалу. В більшості випадків швидкість розгортки залишається сталою в усьому потенціальному вікні. При досягненні нижньої межі, розгортка потенціалу змінює напрям і повертається до верхньої межі потенціалу. В водних системах ця межа розкладу становить близько 1,2 В.

Типова вольтамперограма для суперконденсатора проілюстрована на рисунку 2.6, запозиченому з Malmberg H. [81]. В ідеальному випадку струмовий відгук суперконденсатора є дуже швидким внаслідок електростатичної природи накопичення заряду. Зміна напряму розгортки потенціалу зумовлюватиме різке падіння чи ріст реєстрованого струму. В ідеальному випадку, як видно з рисунку 2.6, струм залишається сталим в межах потенціального вікна. Це так званий струм заряджання подвійного шару I_{dl}, і важливо зазначити, що саме цей струм існує у всій електрохімічній системі. Однак у фарадеєвських системах відгук, зумовлений фарадеєвськими процесами, часто значно сильніший ніж при заряджанні подвійного шару, що маскує вплив останнього чинника в повному струмі. При визначенні електроємності матеріалу I_{dl} часто береться з вольтамперограм (особливо в конденсаторах, для яких властива така ідеальна поведінка) і електроємність електрода обчислюється згідно формули:

$$C = I_{dl}\, dt/dV\,, \qquad (3.1)$$

де $dt/dV = 1/v$ є величина, обернена до швидкості розгортки. Також на рисунку 2.6 показано вплив опору на один електрод.

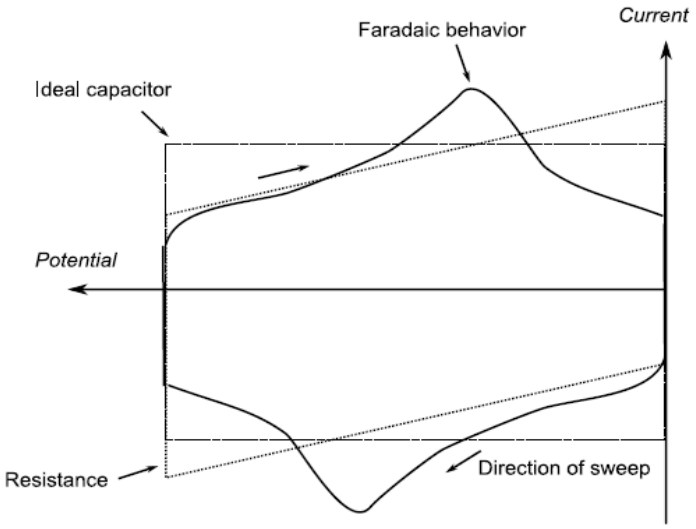


Рисунок 2.6. Схематичне представлення циклічної вольтамперограми конденсатора. Ідеальна, резистивна і фарадеєвська поведінка позначені на рисунку [81]

2.5. Електронно-мікроскопічний і рентгено-спектральний аналізи

Якісний і кількісний аналіз досліджуваних зразків було проведено із використанням OXFORD INCA Energy350 спектрометра на основі JSM-6490LV електронного скануючого мікроскопа виробництва фірми JEOL.

Призначення мікроскопу JEOL JSM-6490LV - одержання зображень зразків у широкому діапазоні збільшень (від 5 до 300 000 крат) з великою роздільною здатністю (до 3 нм). Застосування низьковакуумного режиму дозволяє досліджувати навіть струмонепровідні зразки.

За допомогою енергодисперсійного спектрометру OXFORD INCA Energy 350 можливо проводити елементний аналіз зразка в кожній точці. При цьому будується графік (енергетичний спектр), що показує в якій кількості містяться ті або інші хімічні елементи.

2.6. Рентгеноемісійна, γ - резонансна та мікро-раманівська спектроскопія

Рентгенівська емісійна спектроскопія (РЕС) є одним з найбільш ефективних методів вивчення електронної структури речовини. В поєднанні з оптичними спектрами цей метод дає можливість отримувати точні параметри

зонної структури кристалу в зоні провідності і в валентній зоні, тобто в усій області енергій.

В РЕС джерела випромінювання повинні забезпечувати монохроматичне рентгенівське випромінювання з енергією, достатньою для іонізації зовнішніх електронних оболонок всіх елементів періодичної системи елементів. Монохроматизація рентгенівського випромінювання потрібна тому, що розподіл за енергіями випромінювання впливає на ширину піків фотоелектронних спектрів і, як наслідок, на роздільну здатність фотоелектронного спектрометра [82].

Енергія рентгенівського випромінювання, що діє на тверде тіло, витрачається на збудження електронів його атомів і наданої їм кінетичної енергії достатньо для подолання поверхневого потенціального бар'єру. В процесі задіяні дві групи електронів: електрони внутрішньої оболонки атомів та валентні електрони. Кінетичну енергію $E_{кін}$ електронів, що виникають внаслідок іонізації відповідної оболонки, відраховують від енергетичного рівня вакууму (E=0) і визначають:

$$E_{кін} = h\upsilon - \varepsilon_{Bn}^{V} = h\upsilon - \varepsilon_{Bn}^{F} - \varphi,$$

де ε_{Bn}^{V} – енергія зв'язку електрона на n-ій оболонці, відрахованій від рівня вакууму (абсолютна енергія зв'язку); ε_{Bn}^{F} – енергія зв'язку електрона на n-ій оболонці, відрахованій від рівня Фермі; φ – робота виходу матеріалу зразка [82].

Роздільна здатність ΔE фотоелектронного методу рівна 10^{-3} еВ, а при застосуванні молекулярних пучків газів, що піддаються іонізації, – до 10^{-4} еВ. В зв'язку з цим в принципі можна спостерігати не тільки коливні, а і обертові рівні. Електрони, вибиті з молекули монохроматичним випромінюванням з енергією кванта hυ володіють кінетичною енергією:

$$E_{кін} = h\upsilon - I_a - \Delta E_{кол} - \Delta E_{об},$$

де $\Delta E_{кол}$ – зміна коливної енергії молекули при іонізації; $\Delta E_{об}$ – зміна обертової енергії молекули при іонізації; I_a – адіабатичний потенціал. З врахуванням

вищесказаного, роздільна здатність ΔE фотоелектронних приладів складає 10-80 меВ, причому деяку частину складає апаратурне розширення, пов'язане з неточністю фокусування (декілька десятків меВ) [83].

Енергію зв'язку в металах визначають відносно рівня Фермі матеріалу з якого зроблений енергоаналізатор, згідно:

$$\varepsilon_{Bn}^{F} = h\upsilon - E_{кін} - \varphi_{еа},$$

де $\varphi_{еа}$ – робота виходу матеріалу енергоаналізатора.

Енергію зв'язку відносно енергетичного рівня вакууму визначають:

$$\varepsilon_{Bn}^{V} = \varepsilon_{Bn}^{F} + \varphi,$$

де φ – робота виходу матеріалу зразка.

Значення енергії зв'язку для напівпровідників і діелектриків визначають:

$$\varepsilon_{Bn}^{F} = h\upsilon - E_{кін}\varphi_{еа} + eV^{+},$$

де V^{+} – додатковий поверхневий потенціал, що виникає в результаті емісії електронів.

Порівнюючи енергію зв'язку електронів досліджуваного зразка з відомими значеннями енергії зв'язку для чистих елементів, можна отримати кількісний аналіз складу поверхні і приповерхневого шару. Вимірюючи амплітуди піків в фотоелектронному спектрі чи площу під піком, проводять кількісний аналіз. Струм фотоелектронів, величина якого пропорційна амплітуді піка чи площі під ним, описується виразом:

$$i = I\sigma Ck\Delta,$$

де I – інтенсивність рентгенівського випромінювання; σ – переріз фотоіонізації для даної енергії випромінювання; C – концентрація атомів даного сорту; k – апаратурний коефіцієнт; Δ – середня довжина вільного пробігу електронів.

РЕС, як метод аналізу, забезпечує відносну чутливість близько 1 %; абсолютну чутливість 10^{-6}-10^{-8} г і точність 5-10% [82].

Взаємодія атомів визначеного елементу з атомами інших елементів впливає на положення піка даного елемента. В результаті зміни валентності, типу чи енергії зв'язку не суттєво змінюється енергія електронів внутрішніх

оболонок, що в фотоелектронних спектрах проявляється у вигляді хімічних зсувів. Тому, порівнюючи величини хімічних зсувів в різних хімічних сполуках, можна визначити характер функціональних груп в сполуках [83].

Відкритий Р. Мессбауером в 1957 році ефект резонансного випромінювання і поглинання γ- квантів дав експериментаторам новий, дуже тонкий метод дослідження структурного і хімічного стану твердого тіла – мессбауерівську спектроскопію. Цей метод в даний час дуже широко застосовується в різних областях науки і техніки.

Ефект Мессбауера представляє собою процес випромінювання і поглинання γ- квантів без втрат енергії на віддачу випромінюючих і поглинаючих ядер елементів.

Адсорбційна мессбауерівська спектроскопія широко використовується в фізиці і хімії твердого тіла для визначення зарядового стану атомів, симетрії їх локального оточення і при дослідженні процесів магнітного впорядкування. Її основним недоліком є те, що для впевненої реєстрації мессбауерівських спектрів необхідно, щоб вміст месбауерівських атомів в досліджуваному зразку складав декілька відсотків від загальної кількості атомів.

Цього недоліку позбавлена емісійна мессбауерівська спектроскопія, коли досліджуваний зразок є випромінювачем. Зразок в невеликих кількостях містить мессбауерівські атоми (мессбауерівські зонди), ядра яких випромінюють гама-кванти. При цьому мессбауерівський зонд може бути ізотопом атома матриці або домішковим атомом.

Для забезпечення достатніх значень величини ефекту мессбауерівського спектру ПВМ було доповано збільшеною дозою йонів заліза – 10 % (це зумовлено малим вмістом ізотопу Fe^{57} у природному залізі).

Спектри поглинання отримано на мессбауерівському спектрометрі MS-1104Em, який працював в режимі "часового аналізу" при використанні схеми "стиснутої" геометрії зйомки та режимі задання швидкості "трикутником" [84]. Джерелом γ-квантів служив Co^{57} активністю 100 мКю у хромовій матриці, діаметр активної плями – 8 мм. Калібрування спектрів поглинання заліза

проводилось відносно металічного α. Нестабільність нульового рівня сигналу швидкості за час набору спектру в 512 каналів не перевищувала ±0,8 мкм/с, нелінійність в системі руху спектрометра не перевищувала 0,015 % від максимальної амплітуди швидкості (V_{max}=11,92 мм/с), півширина лінії на нітропрусиді натрію – 0,26 мм/с, величина ефекту мессбауерівського спектру по зовнішнім лініям металічного α-Fe в режимі роботи "трикутником" >20 %. Зйомки проводились при температурі T=290 К, точність підтримки температури – < 0,2 К.

Відновлення параметрів надтонких взаємодій на ядрах Fe^{57} проводилося за допомогою універсальної програми для аналізу мессбауерівських спектрів "UnivemMS" (версія 2.07), яка призначена для розкладу мессбауерівських спектрів на компоненти шляхом його апроксимації сумою аналітичних функцій, які описують окремі компоненти [85-88]. До числа параметрів, значення яких можна задавати та варіювати при отриманні спектрів входять: відносна амплітуда абсорбційних ліній; ізомерний зсув I_S; квадрупольне розщеплення Q_S; величина ефективного магнітного поля на мессбауерівському ядрі $H_{еф}$; ширина абсорбційних ліній ω.

Повний набір числових значень даних параметрів дозволяє робити однозначні висновки про стан мессбауерівського ядра, зумовлений його локальним оточенням.

Інформативним методом експериментальних досліджень об’єктів, аналогічних до досліджуваних у дисертації, є раманівська спектроскопія чи метод комбінаційного розсіювання світла [89-91].

В процесі дослідження на зразок речовини спрямовують монохроматичний промінь в області його непружнього розсіювання (переважно як джерело збуджуючого світла використовують такі лазери, як Ar^+ (довжина хвилі 351,1-514,5 нм), Kr^+ (337,4-676,4 нм) і He-Ne (632,8 нм)). Розсіяні зразком промені за допомогою лінзи збираються в один пучок і пропускаються через світлофільтр, що відділяє слабкі (0,001 % інтенсивності) раманівські промені

від значно інтенсивніших (99,999 %) релеєвських. Підсилені "чисті" раманівські промені спрямовуються на детектор, який фіксує частоту їхнього коливання.

Раманівська спектроскопія є ефективний неруйнівний метод вивчення вуглецевих матеріалів, який дозволяє визначати відношення sp^2/sp^3, густину, впорядкування sp^2 місць [89] і ін. Визначення цих параметрів є дуже важливим, оскільки оптичні, електричні і механічні властивості будь-якого вуглецевого матеріалу залежать від ступеня середнього впорядкування (medium-range ordering): впорядкованості sp^2 кластерів, спотворення кута зв'язку і дисторсію його довжини, впорядкування всередині кластеру [90].

2.7. Метод ІЧ-спектроскопії

Інфрачервона спектроскопія з кожним роком отримує все більш широке розповсюдження як надзвичайно цінний фізичний метод дослідження будови молекул і потужний аналітичний метод.

Здебільшого ІЧ-спектр поглинання являє собою залежність від частоти ν (або довжини хвилі λ) низки величин, які властиві речовині, що поглинає: коефіцієнта пропускання, коефіцієнта поглинання, оптичної густини

ІЧ–область спектра охоплює довжини хвиль від межі видимої його частини, тобто від 0,7 мкм, до 1000 мкм. Усю ІЧ–область умовно поділяють на:

ближню у діапазоні хвильових чисел 4000–12500 $см^{-1}$, в якій спостерігають електронні та коливальні переходи;

основну або середню від 625 до 4000 $см^{-1}$, пов'язану переважно з коливаннями молекул;

дальню від 50 до 625 $см^{-1}$, в якій спостерігають обертальні переходи, коливання у важкій молекулах, в іонних та молекулярних кристалах, декотрі електронні переходи в твердих тілах, крутні и скелето-деформаційні коливання в складних молекулах, наприклад, в біополімерах.

В теперішній час найбільший розвиток отримала спектроскопія в середній ІЧ-області, в якій працює більшість серійних приладів.

РОЗДІЛ 3
БІОВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ З НАНОПОРИСТОЮ СТРУКТУРОЮ В ПОЛІ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ХВИЛІ

3.1. Технологічні засади ультразвукової модифікації електронного енергетичного спектру активованого вугілля природного походження та умови його проведення

Сьогоднішній розвиток електроавтомобілебудування та нетрадиційної енергетики актуалізував задачу створення ефективних високопотужних систем акумулювання і зберігання енергії. Її вирішення може бути досягнуте застосуванням суперконденсаторів (СК) з ємнісним чи псевдоємнісним механізмами накопичення енергії. Однак запорукою успіху на цьому шляху є забезпечення поєднання оптимальної пористої структури з відповідною електронною будовою матеріалу, яка забезпечувала б деблокування гельмгольцевої ємності ємністю області просторового заряду в твердому тілі (див. рисунок 1.6). Використовувані для цієї мети відомі хімічні методи модифікації пористої структури не дають одночасної потрібної зміни електронної будови [92-104].

У відповідності до співвідношення (1.5) потрібне підвищення C_{SC} і повинна була б забезпечувати технологія модифікування. Але не тільки. З другого боку, вища концентрація носіїв струму викликатиме більшу ступінь екранування заряду, що ущільнює подвійний електричний шар, підвищуючи, тим самим, і ємність шару Гельмгольца.

Для цієї мети ми пропонуємо механізм ультразвукової модифікації [105-112], суть якого полягає у зміні фрактальності структури з опосередкованим впливом на електронну будову, викликаної головним чином кумулятивною дією [113] на нанопористу структуру активованого вугілля кавітаційних процесів, а також у безпосередньому впливі ультразвуку на домішкову підсистему [114].

В експериментах використовували ДБВ з нанопористою структурою ($S_{акт}$ = 467 м^2/г, максимум функції розподілу пор за їхнім діаметром d = 1,5 нм). Після механічного подрібнення за допомогою ситового аналізу відділялися фракції з середнім розміром 75 мкм. Далі проводилася вакуумна десорбція і висушування. Ультразвукове опромінення проводили частотою 22 кГц за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т у водному середовищі об'ємами 50, 100, 200 мл впродовж 5, 10, 15 та 20 хвилин. Під час ультразвукової обробки кількість вуглецевого матеріалу залишалася сталою і становила 0,5 г.

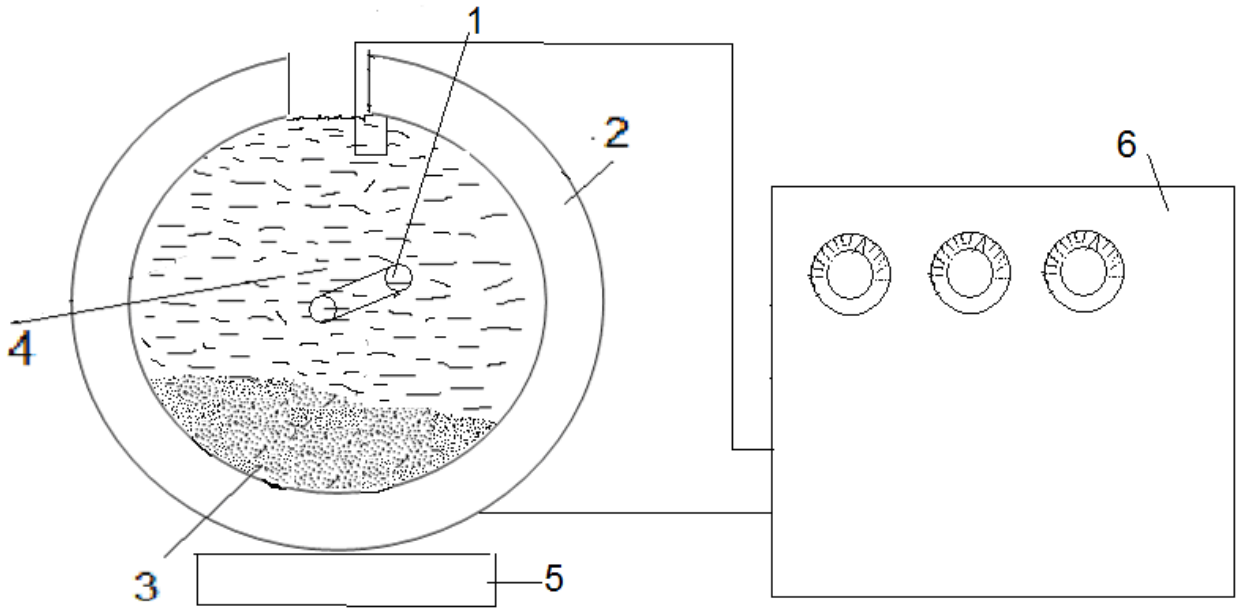


Рисунок 3.1. Установка для ультразвукової обробки НВМ (1 – магніт, 2 - п'єзокерамічний резонатор, 3 - оброблюваний порошок АВ, 4 - дегазована дистильована вода, 5 - магнітний перемішувач, 6 - генератор

3.2. Зміна пористості та фрактальної будови активованого вугілля, ініційована ультразвуковим опроміненням

Рентгенівські дифрактограми ДБВ до і після ультразвукової обробки тривалістю 5, 10, 15 та 20 хвилин мають однотипний характер (рисунок 3.2). На кривих інтенсивності спостерігаються широкі дифузні максимуми, що свідчить про аморфну структуру досліджуваних матеріалів.

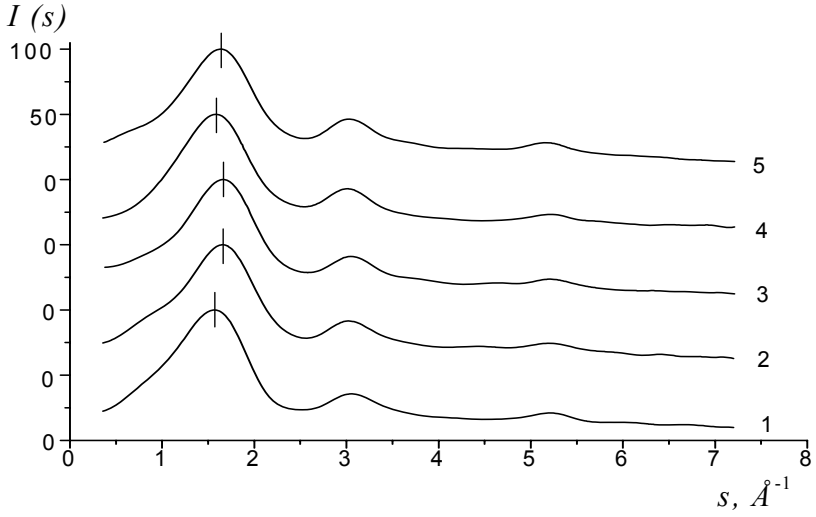


Рисунок 3.2. Рентгенівські дифрактограми ДБВ після ультразвукової обробки впродовж 5 хв. для об'єму диспергаційного середовища 50 мл – (1), 100 мл – (2), 200 мл – (3)

За допомогою формули Дебая-Шерера з напівширини головного дифузного максимума визначається середній радіус первинних вуглецевих наночастинок:

$$r_0 = \frac{\lambda}{2\beta cos(\theta)}, \tag{3.1}$$

де β – напівширина дифракційного максимуму, θ – половина кута розсіяння.

На рисунку 3.3 а наведено криві інтенсивності малокутового розсіяння деревного вугілля після ультразвукової обробки протягом 5 хв. в залежності від об'єму H_2O. Як видно, в широкому інтервалі значень хвильового вектора $[s_0, s_{max}]$ ($s_{max} = 0{,}327$ Å^{-1} - найбільше його значення в експерименті) спостерігається лінійна зміна інтенсивності розсіяння. Отже, $I(s)$ змінюється згідно степеневого закону $I(s) \sim s^{-n}$, причому значення показника n знаходиться в межах $2 < n < 3$, що вказує на фрактальну будову деревного біовуглецю. Можна стверджувати, що в інтервалі значень хвильового вектора $[s_0, s_{max}]$ спостерігається розсіяння первинного рентгенівського випромінювання вуглецевими кластерами типу масових фракталів, сформованих з первинних наночастинок вуглецю. Нижня межа вказаного

інтервалу s_0 дозволяє визначити середній радіус фрактального кластера за формулою:

$$R_v = \frac{\pi}{s_0}. \tag{3.2}$$

Водночас відомо [115], що густина фрактального кластера залежить від його розмірів наступним чином:

$$\rho_v = \rho_0 \left(\frac{R_v}{r_0} \right)^{(D_v - 3)}, \tag{3.3}$$

де $D_v = n$ - фрактальна розмірність, ρ_0, r_0 - густина та радіус первинних наночастинок, відповідно. Використовуючи співвідношення (3.2) та (3.3) можна записати вираз для питомої поверхні матеріалу:

$$S = \frac{3}{\rho_v R_v} = \frac{3}{\rho_0 R_v} \left(\frac{R_v}{r_0} \right)^{(3 - D_v)}. \tag{3.4}$$

Обчислені за формулами (3.1) - (3.4) значення параметрів фрактальної будови деревного вугілля після ультразвукової обробки зведені в таблицю 3.1.

Таблиця 3.1. Параметри фрактальної будови ДБВ після ультразвукової обробки

Тривалість ультразвукового опромінення,	***V*** **(H_2O),**	***r_o*,**	***R_v*,**	***D_v***	***S*,**
хв.	**мл**	**Å**	**Å**		**$м^2/г$**
5	50	9,0	98	2,55	367
	100	10,5	87	2,52	445
	200	10,0	80	2,74	332
10	50	8,5	115	2,59	378
	100	11,0	97	2,46	580
	200	10,0	142	2,56	363
15	50	11,0	28	2,36	579
	100	9,5	25	2,23	589
	200	11,0	22	2,16	654
20	50	10,0	25	2,77	600
	100	10,0	40	2,49	780
	200	10,0	35	2,53	665

Збільшення об'єму H_2O під час ультразвукової обробки призводить до кількісних змін в спектрах малокутового розсіяння. Зокрема, s_0 зсувається до більших значень, що еквівалентно зменшенню радіуса фрактальних кластерів (див. таблицю 3.1). Деяких змін зазнає також фрактальна розмірність, при цьому спостерігається її збільшення до n=2,74 для об'єму H_2O рівному 200 мл і тривалості опромінення впродовж 5 хвилин.

Збільшення тривалості обробки до 10 хв. не спричиняє суттєвих змін механізмів розсіяння. Значення фрактальних розмінностей змінюються в межах 2,46 - 2,59 а радіус фрактальних кластерів збільшується, змінюючись від 97 Å до 142 Å. Однак в цьому разі порушується попередня закономірність росту D зі збільшенням V H_2O (таблиця 3.1).

Більш суттєві зміни фрактальної будови спостерігаються в зразках після ультразвукової обробки тривалістю 15 та 20 хвилин (рисунок 3.3 б). На кривих розсіяння, побудованих в подвійних логарифмічних координатах, спостерігаються дві ділянки з різним нахилом. В інтервалі значень хвильового вектора $[s_0, s_{max}]$ нахил лінійної залежності для 15-хвилинного режиму рівний розмірності евклідового простору n=3. Можна припустити, що в даному кутовому інтервалі спостерігається розсіяння первинного пучка вуглецевими кластерами, які не виявляють фрактальної будови, а є щільно упакованим агломератом первинних вуглецевих наночастинок. У кутовій області $[s_{min}, s_0]$ нахил залежностей зменшується і знаходиться в межах $2 < n < 3$, що є характерним, як зазначалося вище, для розсіяння на фрактальних агрегатах масового типу, елементами яких є кластери вуглецю з радіусом R_f. Слід відзначити, що збільшення об'єму H_2O в цьому разі спричиняє зменшення як фрактальної розмірності (з 2,36 до 2,16), так і розміру вуглецевих кластерів (з 28 Å до 22 Å).

Особливої уваги заслуговує аналіз спектрів малокутового розсіяння матеріалів після ультразвукової обробки протягом 20 хвилин. В цьому разі в інтервалі $[s_0, s_{max}]$ значення показника $n \approx 4$, що вказує на виконання закону

Порода про розсіяння однорідними сферичними наночастинками з гладкою поверхнею. На просторових масштабах $R > R_s$ (де R_s - радіус поверхневих фрактальних кластерів) наночастинки формують масові фрактальні агрегати. При збільшенні об'єму H_2O до 100 та 200 мл значення показників становить n=3,45 та n=3,70, відповідно. Оскільки в даному випадку $3 < n < 4$, то можна стверджувати про існування наночастинок з негладкою поверхнею та фрактальною розмірністю $D_s = 6 - n$. Зазначимо, що площа поверхні фрактальних структур даного типу визначається уже як

$$S == 4\pi r_0^2 \left(\frac{R_s}{r_0} \right)^{D_s} . \qquad (3.5)$$

Враховуючи, що фрактальна розмірність $D_s > 2$, вони характеризуються більшим значення площі поверхні порівняно з частинками з гладкою поверхнею ($D_s = 2$). Відповідно, питому поверхню фрактальних агрегатів, сформованих з кластерів з негладкою поверхнею можна розрахувати за наступним співвідношенням:

$$S = \frac{3}{\rho_0 R_s^3} r_0^2 \left(\frac{R_s}{r_0} \right)^{D_s} . \qquad (3.6)$$

Результати обчислень містяться в таблиці 3.1.

Таким чином можна стверджувати, що переважаючим фактором впливу на питому поверхню є тривалість ультразвукової обробки t, що насамперед пов'язано з зміною фрактальної будови вуглецевих кластерів. Тому надалі ми будемо абстрагуватися від впливу об'єму диспергаційного середовища, залишаючи цей аспект (а особливо незрозумілу поки що пріоритетність 100-мілілітрового об'єму) для подальших детальних досліджень. Натомість основну увагу зосередимо на з'ясуванні природи впливу тривалості ультразвукової обробки, наприклад в 50-мілілітровому об'ємі, так як характер зміни $S(t)$ є скорельований для досліджених об'ємів (див. таблицю 3.1).

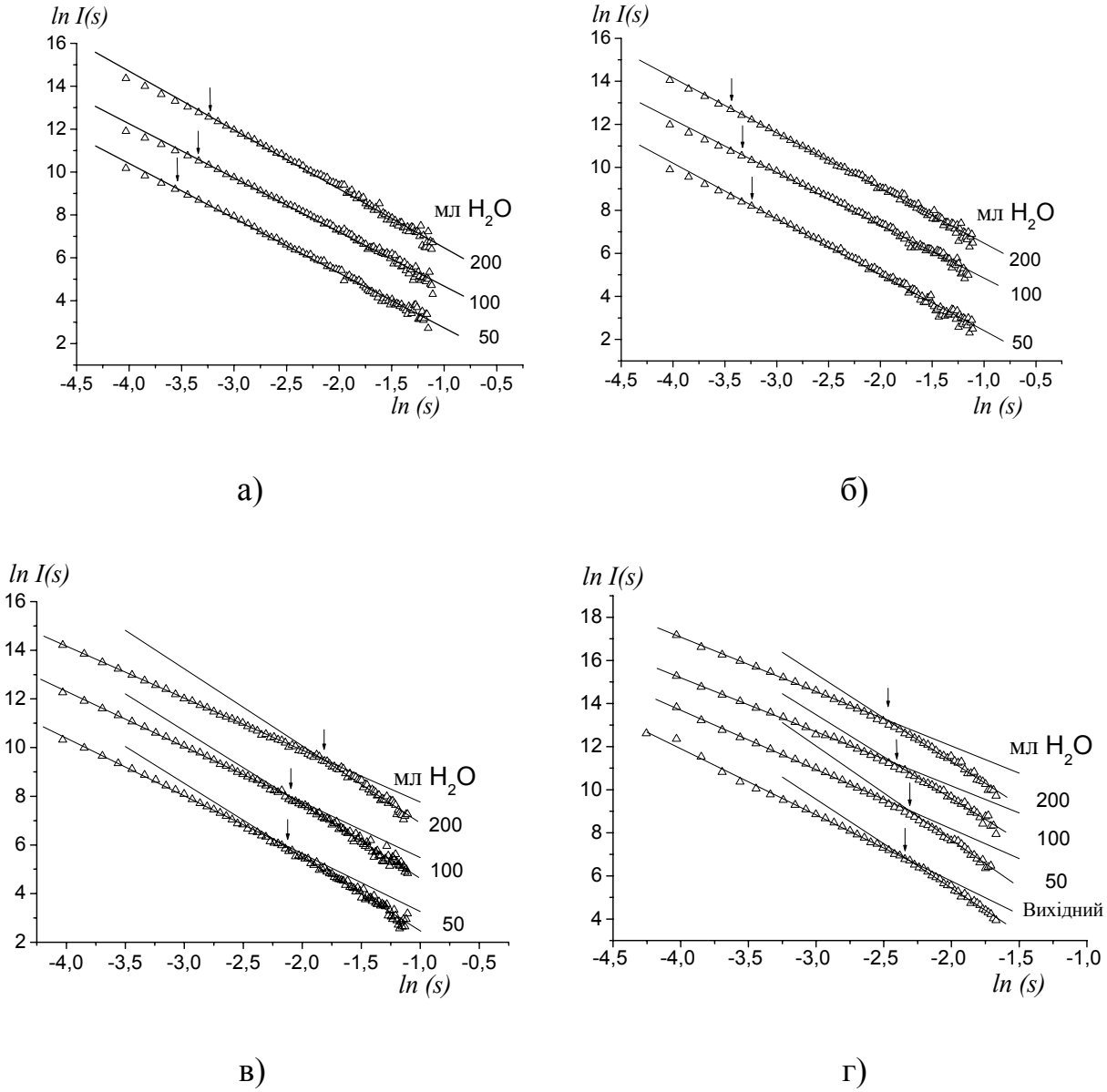


Рисунок 3.3. Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від хвильового вектора після ультразвукової обробки впродовж 5 - (а), 10 - (б), 15 - (в) і 20 хв - (г)

3.3. Вплив поля ультразвукової хвилі на електронну будову нанопористих вуглецевих матеріалів

Порівнюючи отримані характеристики фрактальної структури з даними гальваностатиних циклів "заряд-розряд" (рисунок 3.4, на вставці до якого зарядно-розрядні криві демонструють зростання питомої ємності після 20-хвилинної ультразвукової модифікації в 50 мл H_2O від 52 Ф/г до 92 Ф/г) бачимо невідповідність між S і C, немонотонний характер якої найімовірніше свідчить про блокаду ємності шару Гельмгольца ємністю ОПЗ.

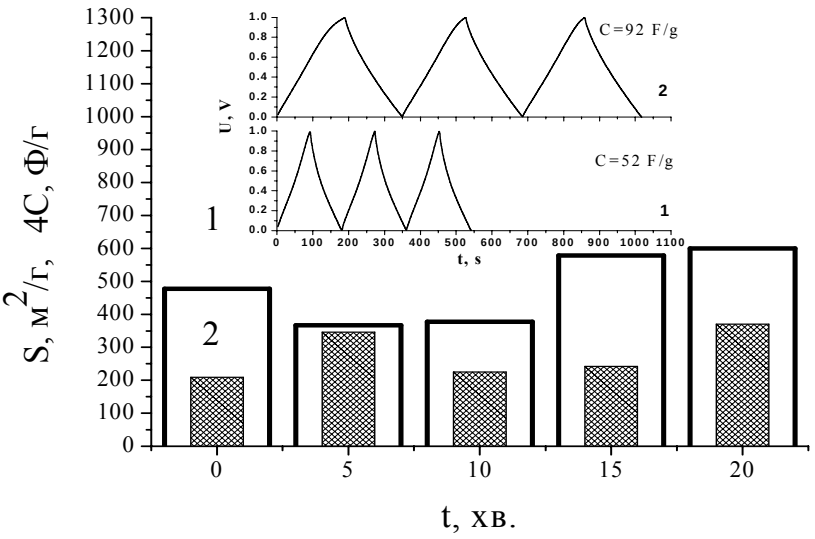


Рисунок 3.4. Залежність значення питомої поверхні (1) та питомої ємності гальваностатичного розряду (2) від тривалості ультразвукового опромінення

Підставою для такого твердження є дані ІЧ-спектроскопії (рисунок 3.5), які виключають внесок у збільшення питомої ємності після УЗ-модифікації псевдоємності від поверхневих функціональних груп, оскільки після неї інтенсивність усіх смуг поглинання зменшується без появи нових.

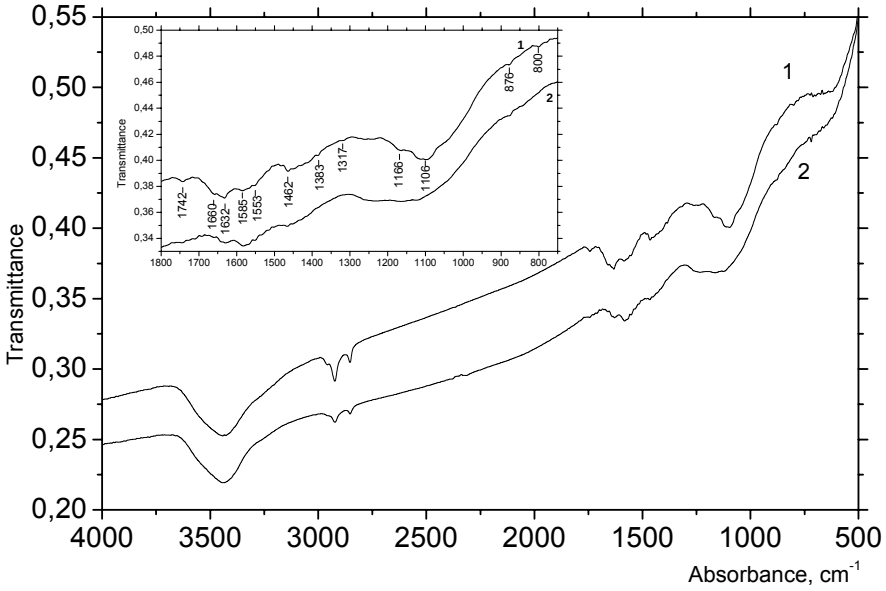


Рисунок 3.5. ІЧ-спектри вихідного ДБВ (1) та після ультразвукової модифікації впродовж 20 хв. в 50 мл об’ємі диспергаційного середовища (2)

Ще одним обгрунтуванням цього служать дані імпедансної спектроскопії. Найперше відзначимо, що діаграми Найквіста для усіх умов модифікації мають типовий вигляд, наведений на рисунку 3.6, який вказує на деяку розподіленість ("деформованість") ємності.

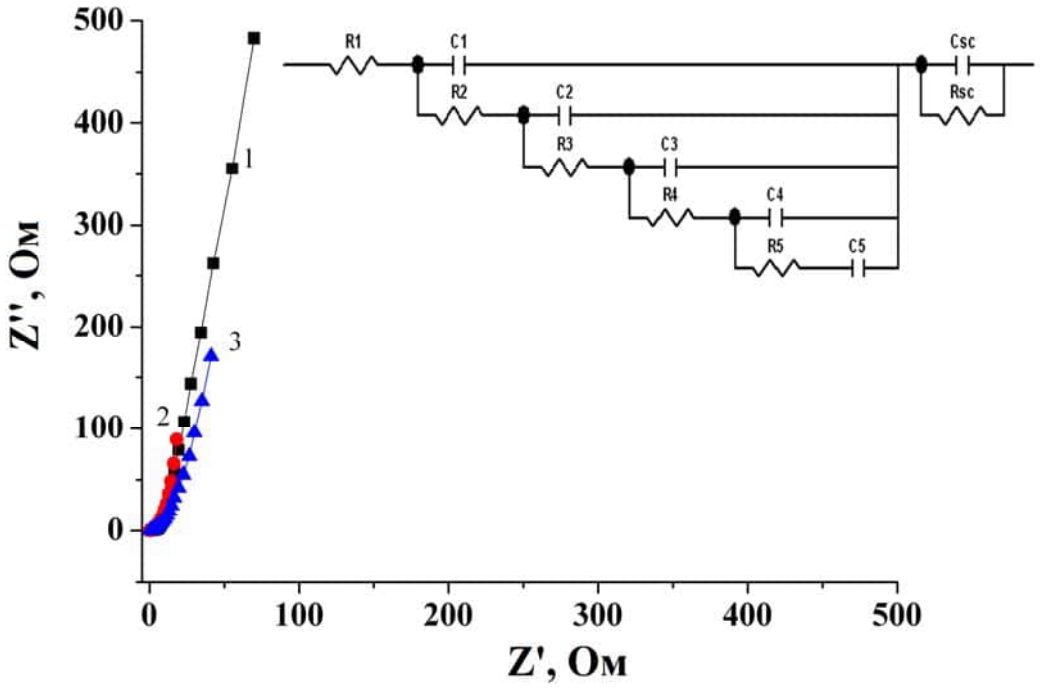


Рисунок 3.6. Характер діаграм Найквіста для вихідного ДБВ (1) та після його ультразвукового опромінення в 50 мл H_2O впродовж 5 хвилин (2) і 20 хвилин (3). На вставці еквівалентна електрична схема

Це, та необхідність врахування ємності ОПЗ вимагають при побудові адекватної імпедансної моделі застосувати модель де Леві [116-118], модифіковану послідовним приєднанням паралельної $R_{SC}C_{SC}$ – ланки, як це показано на вставці до рисунку 3.6. Тут R_{SC} і C_{SC} – відповідно опір і ємність ОПЗ. Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації відображені гістограмами на рисунку 3.7, на яких C_H позначає ємність шару Гельмгольца.

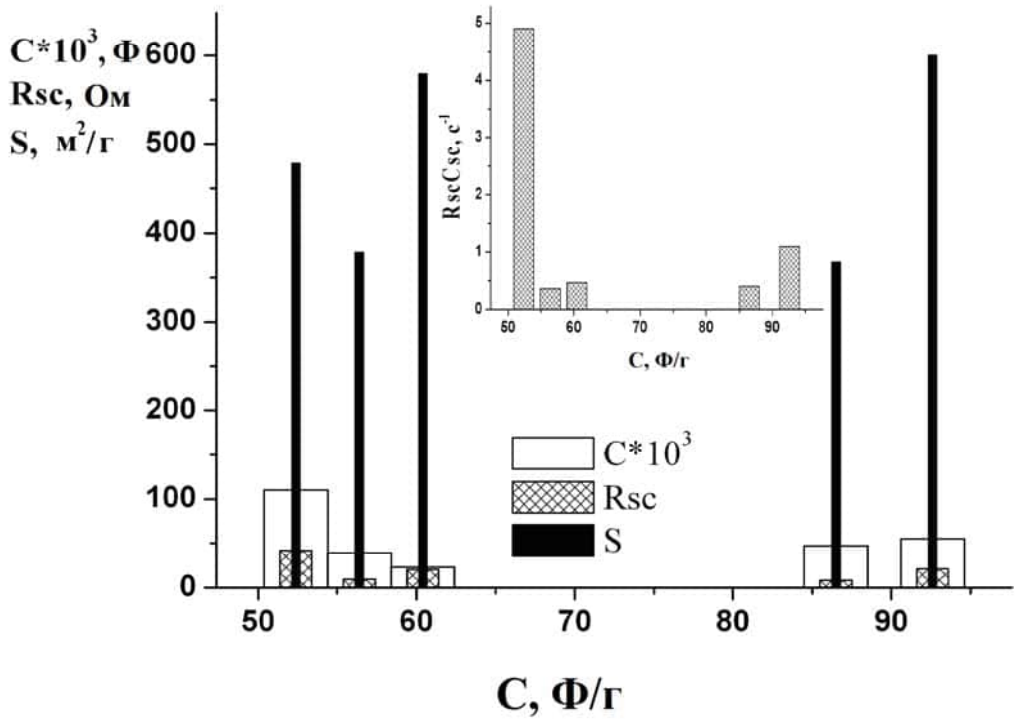
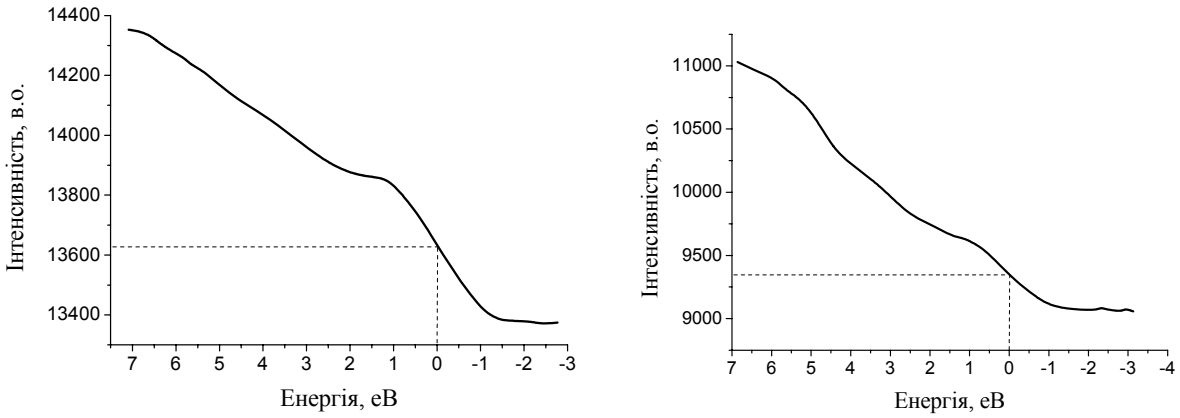


Рисунок 3.7. Взаємозв’язок парматрів подвійного електричного шару зі значенням питомої ємності гальваностатичного розряду

Насамперед видно, що ультразвукове опромінення призводить до падіння C_{SC} (немонотонного з ростом як t так і C), що свідчить про зменшення густини станів на рівні Фермі. Пряме експериментальне підтвердження цього отримано нами з рентгеноелектроноемісійної спектроскопії. Так на рисунку 3.8 а зображено спектр валентної смуги вихідного активованого вуглецю, з якого видно, що він має двогорбу структуру зі значним спадом інтенсивності при наближенні енергії зв’язку до рівня Фермі. На рівні Фермі вказана інтенсивність, яка пропорційна електронній густині, складає $I(E_F)$=13630. Після ультразвукового опромінення вигляд валентної смуги суттєво не змінюється (рисунок 3.8 б), однак спостерігається помітне зменшення інтенсивності на рівні Фермі до величини $I(E_F)$=9300.



а) б)

Рисунок 3.8. Інтенсивність спектру валентної зони для а) вихідного ДБВ і ДБВ після ультразвукової модифікації в продовж 20 хв. в 50 мл об'ємі диспергаційного середовища б)

Водночас бачимо, що ультразвукове опромінення призводить і до падіння R_{SC} з немонотонністю, неадекватною немонотонності C_{SC}, що не корелює зі зменшенням $D(E_F)$. Таким чином, зменшення C_{SC} та R_{SC} не знаходять свого адекватного відображення у зменшенні вимірюваної питомої розрядної ємності C в гальваностатичних циклах "заряд-розряд" (рисунок 3.7). Це дає підстави вважати, що відповідальним фактором за величину C слід вибрати сталу часу $R_{SC}C_{SC}$ – ланки (вставка до рисунку 3.7), яка фактично відображає:

а) шунтування C_{SC} опором області ОПЗ, тобто в даному разі R_{SC} позначає той факт, що ефективне деблокування гельмгольцевої ємності спостерігається тоді, коли час встановлення заряду на "обкладках" C_{SC} є більшим від періоду його коливань;

б) симетризацію вольтамперної характеристики для областей катодної і анодної поляризації.

Таким чином, значення вимірювальної ємності нетривіальним чином корелює з параметрами подвійного електричного шару. Отримані дані для досліджуваних об'єктів дають підстави вважати, що в ієрархічному аспекті для однакових значень площ активної поверхні найефективніше деблокування

ємності гельмгольца забезпечується низьким значенням опору ОПЗ (вставка до рисунку 3.7).

3.4. Контактні процеси у ПЕШ межі розділу модифікованого ультразвуком нанопористого вугілля з електролітом для різноманітного походження бар'єроутворюючих фаз. Фізична природа впливу ультразвуку на ємнісне накопичення електричної енергії в ПЕШ

Вище запропоновані механізми добре "працюють" і в органічному розчині електроліту (1 М $(C_2H_5)_4NBF_4$ в ацетонітрилі) Тут є незначний ріст питомої ємності при усіх застосованих параметрах ультразвукового опромінення. Однак найвищого (20 %) значення C у порівнянні з вихідним зразком досягається для t=10 хв. та t=15 хв. для об'єму диспергаційного середовища відповідно 50 мл і 100 мл. Власне при цих параметрах порівняно з вихідним зразком $R_{SC}C_{SC}$ − фактор та зменшення ємності шару Гельмгольца є найнижчими. Цікаво зазначити, що в цьому разі на відміну від водного розчину гідроксиду калію C_H для усіх параметрів ультразвукового опромінення зменшується, що, враховуючи дані росту S, свідчить про зсув максимуму функції розподілу пор за їхнім діаметром в сторону менших значень, підтверджений даними прецизійної порометрії.

Враховуючи те, що генезис пористості залежить від виду сировини, яку активаційно карбонізують, то певного росту ємності після ультразвукової модифікації слід очікувати також і для вуглецїв іншого походження. І дійсно, для активованого вугілля, отриманого з абрикосових кісточок (ФБВ) після 5-хвилинного режиму опромінення у 100 мл диспергуючого середовища отримано практично 30 % підвищення розрядної гальваностатичної питомої ємності у 1 М $(C_2H_5)_4NBF_4$ в ацетонітрилі.

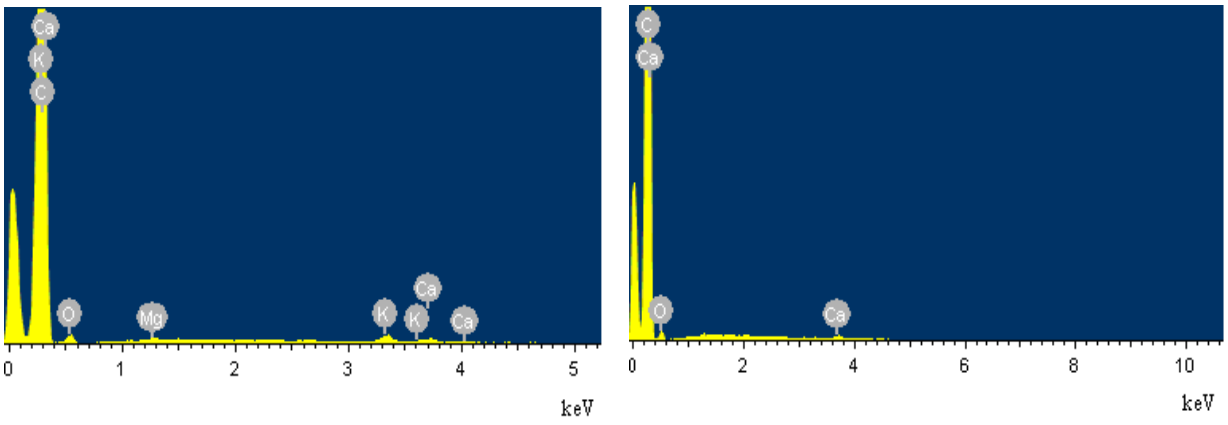
Що ж до фізичної природи спостережуваних змін, то вона включає по крайній мірі два аспекти:

а) ми маємо справу з незвичайним для вуглеграфітових матеріалів, але відомим для напівпровідників явищем стимульованого ультразвуком

перерозподілу домішок, а отже і модифікації домішкової енергетичної топології;

б) сильна залежність рухливості та, можливо, фільності від фрактальної структури.

Прямим підтвердженням першого з них є дані якісного і кількісного аналізу вуглецевих матеріалів до та після ультразвукової обробки різними режимами за допомогою растрового мікроскопа JEOL. Встановлено, що ультразвукове опромінення дослідженими режимами несуттєвим (візуально непомітним) чином міняє дисперсність і морфологію частинок, водночас помітно зменшує кількість домішок в досліджуваному вуглецевому матеріалі (рисунок 3.9). В таблиці 3.2 наведено розподіл наявних хімічних елементів. Іншими словами за допомогою ультразвуку ми можемо керувати поверхневими електронними станами створеними як домішками так і власними дефектами.



а) б)

Рисунок 3.9. Розподіл елементів у вихідному вуглецевому матеріалі ДБВ а) і після ультразвукової обробки б)

Другий аспект фізичної природи спостережуваних змін означає, що переважаючий вклад у величину R_{SC} вносить не концентрація делокалізованих електронів, а рухливість, яку слід "прив'язати" до виду фрактальної структури. Яскравим свідченням останнього є порівняння величин C_H і S, наведених на рисунку 3.7.

Таблиця 3.2. Розподіл наявних хімічних елементів до та після ультразвукової обробки вуглецевого матеріалу отриманого активаційною карбонізацією деревини

Елемент	**Масовий %** (±0,1 %)		**Атомний %** (±0,1 %)	
	Вихідний	**Після УЗ**	**Вихідний**	**Після УЗ**
C	91,5	95,0	94,3	96,3
O	6,5	4,7	5,0	3,6
Mg	0,2	-	0,1	-
K	1,2	-	0,4	-
Ca	0,6	0,3	0,2	0,1
Разом	100,00	100,00	100,00	100,00

З метою деталізації запропонованої фізичної природи спостережуваних змін проведено дослідження комбінаційного розсіювання світла (КРС). В спектрі КРС необробленого нанопористого вугілля можна виділити три основні області (рисунок 3.10). В першій області 1000-1800 $см^{-1}$ реєструються дві інтенсивні фононні смуги першого порядку КРС, так звані *D* ("Defect") і *G* ("Graphitic") смуги при приблизно ~1360 $см^{-1}$ і 1580 $см^{-1}$, відповідно. Відносна інтенсивність і напівширина *D* і *G* смуг відображає ступінь розупорядкування матеріалу (розширення смуги відповідає більшому розупорядкуванню). В другій області частот між 1900 і 2200 $см^{-1}$ присутній сильно асиметричний і широкий сигнал (так звана *C* смуга), яка є характерною для *sp* збагачених вуглецевих плівок і відповідає модам розтягу лінійних *sp* гібридизованих вуглецевих структур. Вона складається з двох компонент (симульованих гаусовими лініями) і зумовлена різним вкладом електронної структури вуглецевих ланцюжків. В третій спектральній області між 2300 і 3500 $см^{-1}$ реєструється другий порядок Раманівського розсіяння на обертонах і комбінаціях фононних смуг першого порядку [119, 120].

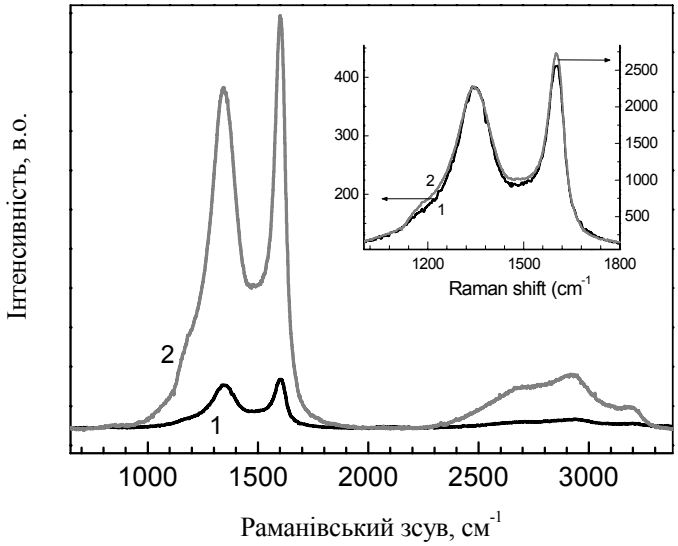


Рисунок 3.10. Раманівські спектри вихідного вугілля ДБВ (1) і після ультразвукової обробки в 50 мл H_2O впродовж 5 хв. (2)

Детальний аналіз D і G смуг показує наявність декількох смуг, як це показано на рисунку 3.11. Ми ідентифікували п’ять смуг:

1) G смуга при ~1580÷1600 см$^{-1}$, яка відповідає коливній моді розтягу-стиску (E_{2g} симетрія) sp^2-зв’язаного вуглецю ідеальної гратки графіту;

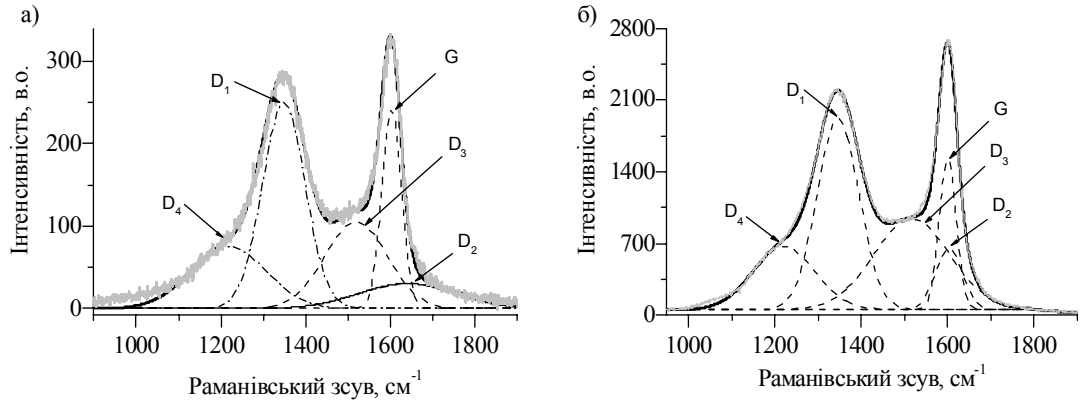
2) D_1 смуга з максимумом при ~1350 см$^{-1}$, яка приписується розупорядкованій гратці графіту (край графенового шару, спостерігається внаслідок порушення правил відбору $q \neq 0$, дихаюча мода A_{1g} симетрії шестикратно виродженого ароматичного кільця) [120];

3) D_2 смуга з максимумом при ~1620 см$^{-1}$ активованої структурним розупорядкуванням кристалічної гратки графіту і спостерігається як крило G смуги (поверхня графенового шару, E_{2g} симетрія) [121-125];

4) D_3 смуга з максимумом при ~1500÷1530 см$^{-1}$ обумовлена аморфним вуглецем;

5) D_4 смуга з максимумом при ~1200÷1220 см$^{-1}$ приписується розупорядкованій гратці графіту (*sp*-гібридизовані вуглецеві ланцюжки) і іонні домішки).

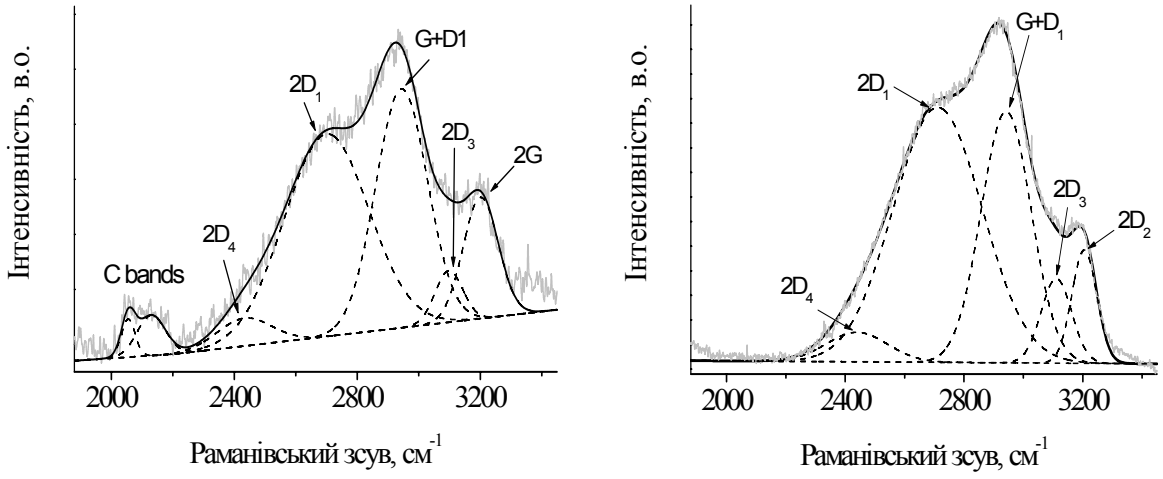
Порівнюючи отримані спектри на рисунку 3.11, насамперед бачимо майже семикратне зростання інтенсивності D і G смуг вихідного нанопористого вугілля після ультразвукового опромінення, що вказує на краще впорядкування вуглецевих зв'язків. Цей факт добре корелює зі зменшенням R_{SC} власне за рахунок збільшення рухливості. При цьому ріст відношення максимумів смуг D_1/D_4 можна трактувати як зменшення вмісту іонних домішок, що підтверджується поелементним аналізом (таблиця 3.2). Зрозуміло, що це в свою чергу призведе до зменшення розсіювання носіїв струму на іонізованих домішках та зміни електронної будови активованого вуглецю (зокрема і $D(E)$).



а) б)

Рисунок 3.11. Спектри мікро-КРС першого порядку нанопористого ДБВ до а) і після ультразвукової модифікації б)

Одним з найцікавіших виявлених ефектів є "зникнення" C смуги з частотного інтервалу 1900÷2200 см$^{-1}$ після ультразвукового опромінення, що можна було б пов'язати з вищевідзначеним кращим упорядкуванням вуглецевих зв'язків в результаті якого сильно падає інтенсивність смуги, що відповідає модам розтягу лінійних *sp*-гібридизованих вуглецевих структур.



а) б)

Рисунок 3.12. Спектри мікро-КРС другого порядку нанопористого ДБВ до а) і після УЗ-модифікації б)

Про зміну фононного спектра, а отже і механізмів розсіювання носіїв струму, спричинену ультразвуковим опроміненням, крім вищенаведених чинників свідчить і другий порядок Раманівського спектру (2200-3700 $см^{-1}$) зумовлений сукупністю обертонів 1350 і 1550 $см^{-1}$ мод і їх комбінації. В результаті моделювання цього спектру лініями Лоренцівської форми ми також ідентифікували п’ять смуг (рисунок 3.12), з яких слідує трансформація смуги $2G$ у $2D_2$. На жаль сьогодні ми можемо лише констатувати цей факт, природа якого нами ще не з’ясована.

3.5. Модельне представлення впливу ультразвукового опромінення на ємнісне накопичення енергії в суперконденсаторах

Нині уже добре відомо, що нанометровий діапазон виміру відкриває світ нових властивостей речовини. Порівняно з масивними твердими тілами змінюються параметри кристалічної гратки і атомна динаміка, теплові та електронні характеристики; магнітні властивості зазнають аномальних перетворень. Однак, що стосується питань іоніки мезоскопічних систем, то в цьому напрямку зроблено лише перші кроки, і накопичено лише незначний досвід. Тому в роботі основну увагу було зосереджено на дослідженні

розмірних ефектів в струмоутворюючих та зарядонакопичувальних процесах з участю мезоскопічних неметалічних матеріалів.

В експериментах використовувався тальк китайського виробництва та нанопористий вуглець з різними розмірами часток. Дослідження кінетики процесу інтеркалювання за допомогою імпедансного спектрометра Autolab/FRA-2 показали, що отримані залежності –ImZ=f(ReZ) в комплексній площині на частотах 10^{-2}–10^{5} Гц при переході до наномасштабу тальку змінюють загальний вигляд. При цьому основні кінетичні параметри процесу (R_{ct} – опір стадії перенесення заряду, D – коефіцієнт дифузії впроваджених іонів літію по гостьових позиціях, C_{dl} – ємність подвійного електричного шару на межі розділу тальк||електроліт) зазнають значних змін: зменшення R_{ct}, зростання D, немонотонність C_{dl}.

Для нанопористого вуглецю в наближенні екранування потенціалу поверхні першим адсорбційним шаром, на відміну від моделі Дебая-Хюккеля, та врахування фарадеєвської псевдоємності нанопор знайдено нормоване на одиницю маси M значення ємності (ρ – густина вуглецю, R – радіус частки, s – площа поверхні, β – поверхнева густина доступних для іонів місць, $\gamma=\frac{1}{\varepsilon_0}\exp(-R/\lambda_D)$, λ_D – коефіцієнт екранування Дебая у вуглеці, b – віддаль адсорбованого іону від поверхні, A(φ, T) та B(φ, T) – деякі функції потенціалу і температури):

$$C_M = \frac{3M}{4\pi\rho}\,[R^{-2}(\gamma+\frac{2b}{R})^{-1} + A(\varphi, T) + B(\varphi, T)\beta e^{R^{-1}}].$$

Виявлено цікавий мезоскопічний ефект, пов’язаний з кулонівською блокадою формування подвійного електричного шару, коли $\lambda_D > R$.

Короткі висновки до третього розділу

1. Вперше запропонована ультразвукова модифікація нанопористого вугілля є зручним, дешевим і ефективним способом підвищення питомої ємності і потужності суперконденсаторів на його основі.

2. Значне покращення експлуатаційних зумовлене суттєвим зниженням після ультразвукового опромінення сталої часу $R_{SC}C_{SC}$ – ланки ОПЗ загалом та опору R_{SC} - зокрема.

3. Зміни параметрів подвійного електричного шару безпосередньо пов’язані зі зміною фрактальної розмірності, та у свою чергу при даних параметрах ультразвук збільшує перколяційну рухливість носіїв заряду.

4. Цей метод також дозволяє контролювати успішно домішки і перерозподіл дефектів, існуючих на поверхні матеріалу і які несуть відповідальність за поверхнею формування електронних станів.

РОЗДІЛ 4
ФІЗИЧНІ ЗАСАДИ ІНТЕРКАЛЯЦІЙНИХ МЕТОДІВ МОДИФІКАЦІЇ СТРУКТУРИ І ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1. Концептуальні положення та технологічні підходи до інтеркаляційного модифікування фрактальної будови та домішкової енергетичної топології біовуглецевих матеріалів з нанопористою структурою

Для досягнення анонсованої мети ми пропонуємо інтеркаляційний механізм модифікації [126-127], суть якого полягає у впровадженні в наявні графітизовані області матеріалу (вміст яких може сягати 30 %), чи в його нанопори спільно з $(HSO_4)^-$ - аніонами і катіонів Ni^{2+}. Інтеркаляція графітових включень розвиває пористу структуру та підвищує її гідрофільність, а інжекція 3*d* елементів в структуру активованого вугілля дасть можливість підвищити концентрацію вільних носіїв заряду [128-135].

Виходячи з цього, до 1 грама деревного біовуглецю ДБВ в 10 мл H_2SO_4 додавали при перемішуванні розчин $K_2Cr_2O_7$ в концентрованій H_2SO_4 (0,19 гр. $K_2Cr_2O_7$ в 4 мл конецентрованої H_2SO_4) і перемішували впродовж 10-15 хв. До отриманої суміші додавали 0,1 г солі $NiSO_4$. Результуючу суміш перемішували 10-15 хвилин. Після цього проводили нагрівання суміші до температури 250 ºС з наступною її витримкою при цій температурі впродовж 2 годин. Післятехнологічне очищення отриманого модифікованого вугілля від адсорбованих продуктів реакції і непрореагованих інгридієнтів проводилося наступним чином:

- оброблення при кімнатній температурі концентрованою фтористоводневою кислотою (HF) впродовж 22÷24 год., відмивання у дистильованій воді до *pH*=5,5;

- оброблення при кімнатній температурі концентрованою соляною кислотою (HCl) впродовж 22÷24 год., відмивання у дистильованій воді до *pH*=5,5;

- оброблення при кімнатній температурі 30 % азотною кислотою (30 % HNO_3) впродовж 22÷24 год., відмивання у дистильованій воді до *pH*=5,5.

Фінальне висушування проводилося при температурі 110 ºС до сталої маси.

4.2. Зміна пористості і фрактальної будови активованого вугілля, викликана інтрузією *d*- і *f*- елементів, інтеркаляційною деструкцією графітових включень та їх коінтеркаляційною модифікацією

Як видно з рисунку 4.1, на дифракційних кривих спостерігаються широкі дифузні максимуми, характерні для аморфного стану речовини. Суттєве зростання інтенсивності розсіяння в області кутів дифракції 2Θ=5÷15 свідчить про розвинену пористу структуру досліджуваних матеріалів. Аналіз профілю головного максимуму виявив його асиметричний характер, що проявляється в існуванні напливу зі сторони менших кутів розсіяння. Профіль дифузного максимуму може бути описаний, як суперпозиція двох симетричних складових, що відповідають розсіянню від мікрообластей з різним типом ближнього порядку (рисунок 4.2).

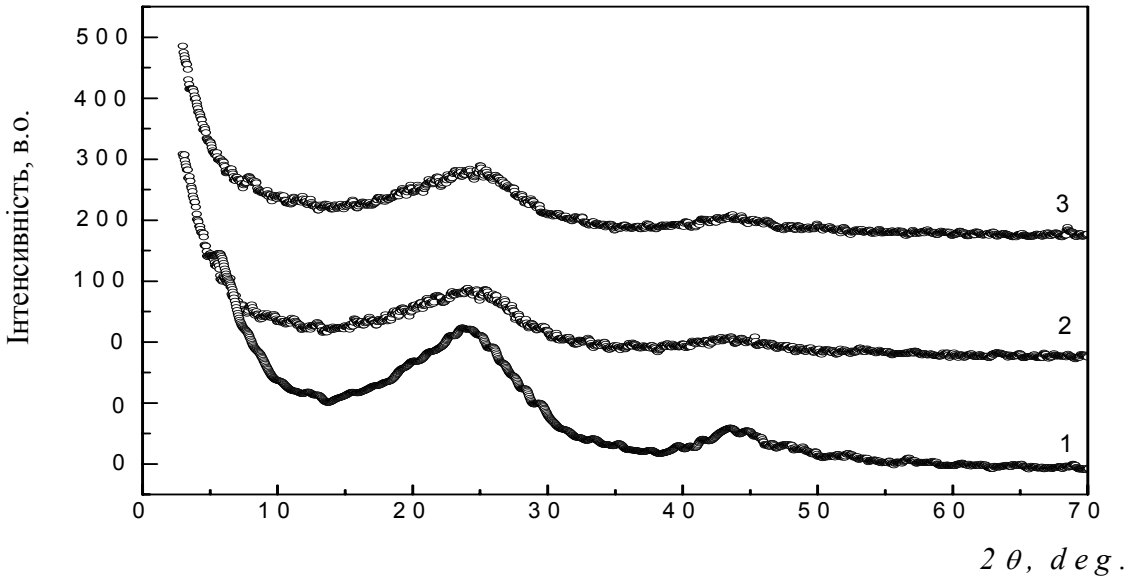
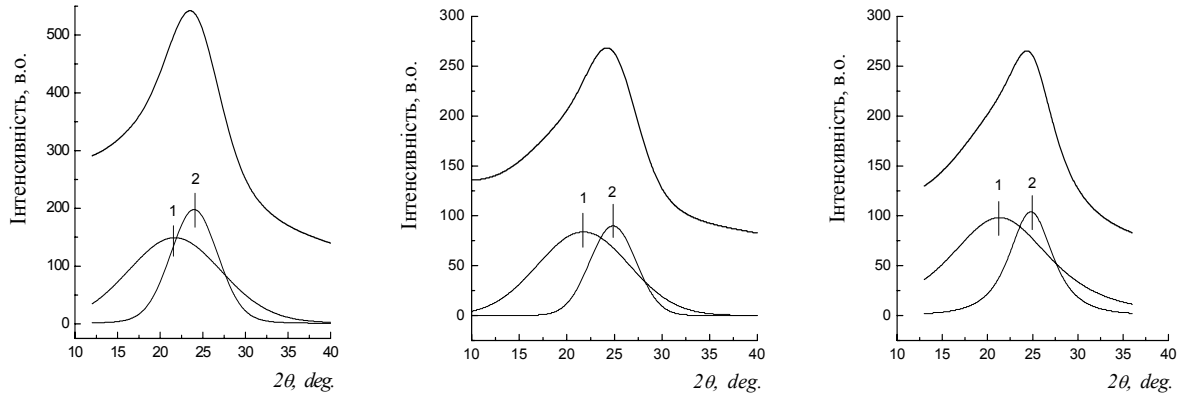


Рисунок 4.1. Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від величини кута розсіяння для ДБВ (1), та після його Ni-інтеркаляційної модифікації при 10% (2) та 50% (3) вмісті нікелю



а) б) в)

Рисунок 4.2. Розклад головного дифузного максимуму для ДБВ (а), та після його Ni-інтеркаляційної модифікації при 10% (б) та 50% (в) вмісті нікелю

Як видно з рисунку 4.2 максимум (2) характеризується меншою напівшириною та за своїм положенням є близьким до положення рефлексу (002) полікристалічного графіту. Вказаний факт можна розглядати, як наявність в досліджуваному матеріалі нанокластерних утворень з ближнім порядком типу графіту. Дифузний максимум (1), зміщений в сторону менших кутів розсіяння, характеризується значно більшою напівшироною та ймовірно зумовлений розсіянням від менш упорядкованої аморфної вуглецевої фази. Інтегральний аналіз профілю кривих інтенсивності дозволив визначити ряд структурних параметрів, які наведені в таблиці 4.1. Визначення густини графітових нанокластерів проводили згідно методики, описаної в роботі [136], а їх об'ємну частку визначали шляхом порівняння інтегральних інтенсивностей розсіяння від аморфної та нанокластерної фаз. Розмір упорядкованих областей оцінювали за формулою Дебая.

Таблиця 4.1. Параметри графітових нанокластерів

Матеріал	s_1, **нм**$^{-1}$	d, **нм**	r_0, **нм**	ρ_0, **г/см**^{3}	D_v	s_o, **нм**$^{-1}$	R_S, **нм**	S, **м**^{2}**/г**
Вихідний вуглець	16,9	0,3710	1,4	2,04	2,8	1,0	6,3	467
Інтеркальований 10% $NiSO_4$	17,5	0,358	1,7	2,11	2,2	1,3	4,8	592
Інтеркальований 50% $NiSO_4$	17,5	0,359	2,0	2,11	2,1	1,6	3,9	729

Як видно з таблиці 4.1, в результаті застосованої модифікації спостерігається збільшення густини та розмірів упорядкованих областей в графітових нанокластерах при одночасному зменшенні міжшарової відстані. Ймовірною причиною вказаної зміни структурних параметрів є інтеркаляція атомами Ni, локалізованими в міжшаровому просторі.

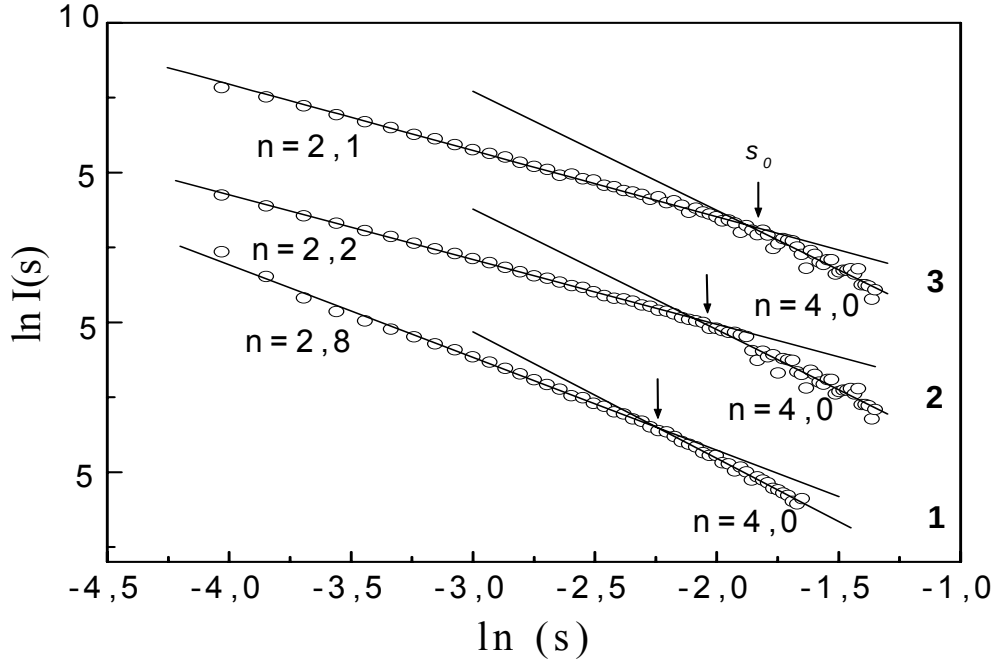


Рисунок 4.3. Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від хвильового вектора для ДБВ (1), та після його Ni-інтеркаляційної модифікації при 10% (2) та 50% (3) вмісті нікель сульфатного прекурсора

На рисунку 4.3 представлено спектри малокутового розсіяння матеріалів в залежності від режимів Ni-інтеркаляційного механізму модифікації. Побудовані в логарифмічних координатах, криві інтенсивності розсіяння виявляють лінійний характер. Таким чином інтенсивність розсіяння характеризується степеневою залежністю від хвильового вектора $I(s)\sim s^{-n}$. Той факт, що значення показника α задовільняє умові $1<n<3$ свідчить про формування фрактальних агрегатів типу масових фракталів. При цьому їх фрактальна розмірність $D=n$ та є меншою від розмірності евклідового простору (d=3). Слід відзначити, що при значеннях хвильового вектора більших s_o (вказані стрілками на рисунку 4.3), нахил лінійних залежностей змінюється до

n=4, тобто виконується закон Порода для розсіяння однорідними наночастинками з гладкою поверхнею. На просторових масштабах $R_S>\pi/s_o$, внаслідок агрегації первинних нанокластерів формуються неоднорідні фрактальні агрегати. З експериментальних кривих можна безпосередньо оцінити середній розмір графітових нанокластерів $r_o\approx\pi/s_o$ та питому поверхню досліджуваних матеріалів $S\approx3/\rho r_o$. Проведені розрахунки наведено в таблиці 4.2.

Таким чином Ni-інтеркаляційна модифікація ДБВ спричиняє істотне збільшення питомої поверхні, що насамперед зумовлено зменшенням розмірів графітових нанокластерів як первинних частинок фрактальних агрегатів.

Наявність нікелю в структурі вугілля підтверджена поелементним електронографічним методом аналізу, виконаним на електронному сканувальному мікроскопі JEOL JSM-6490LV ("Токіо Боекі CIS Лтд."). На рисунку 4.4 наведено мікроелектронографічне зображення модифікованого ДБВ та результати його поелементного аналізу (таблиця 4.2).

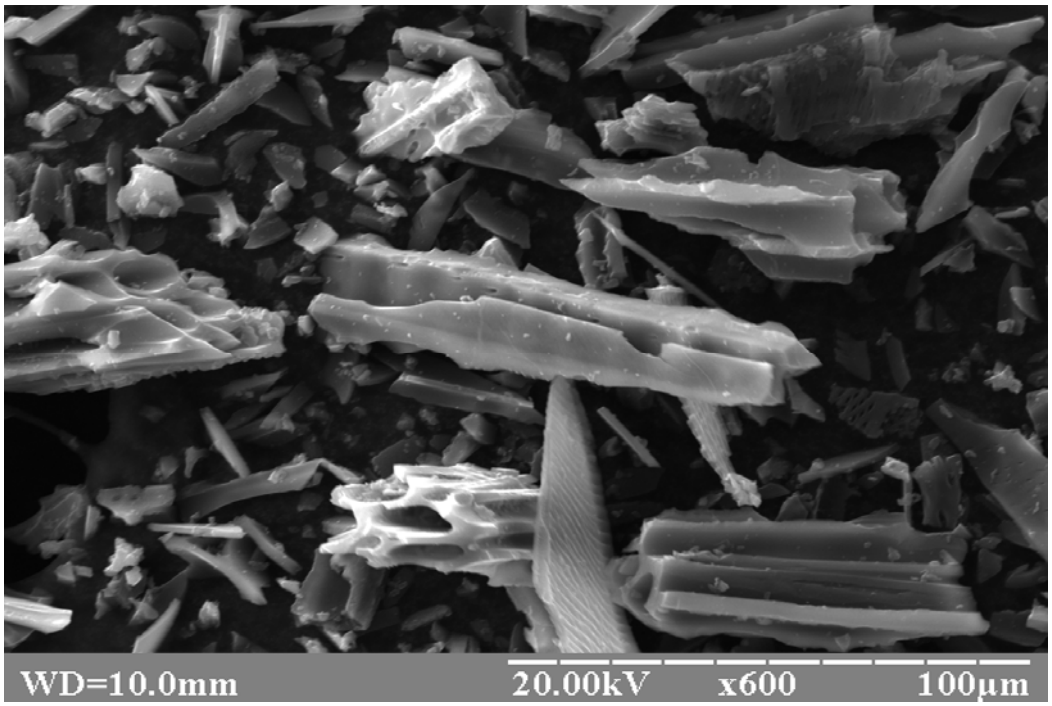


Рисунок 4.4. Мікроелектронографічне зображення ДБВ після модифікації

Таблиця 4.2. Елементний аналіз вуглецевих матеріалів: вихідний – а); після модифікації – б)

Елемент	**Масовий %**
C	98,46
Al	0,96
Ca	0,58
Разом	100,00

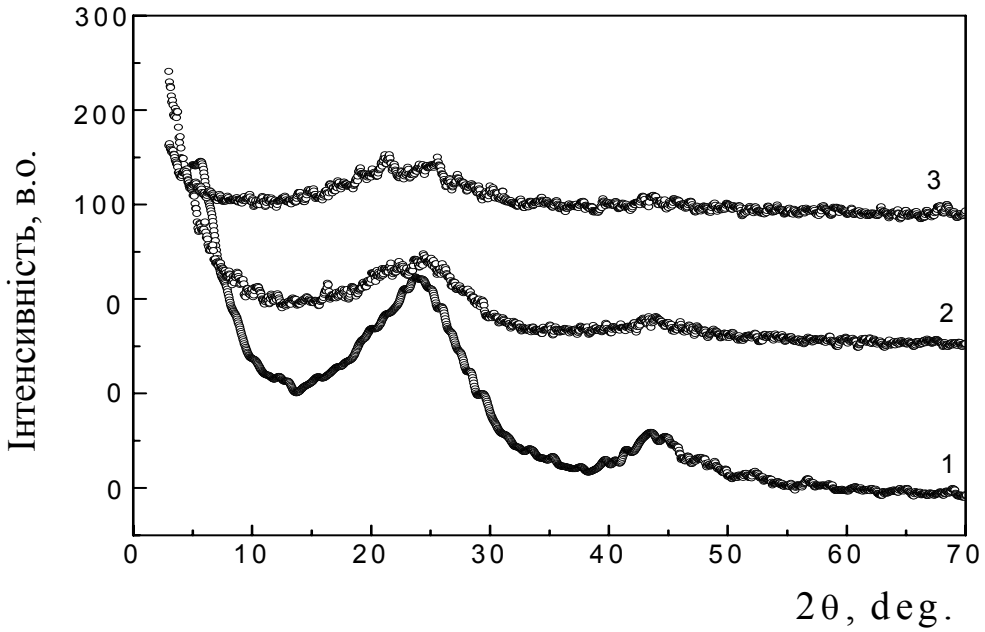
а)

Елемент	**Масовий %**
C	50,87
O	48,16
S	0,73
Ni	0,24
Разом	100,00

б)

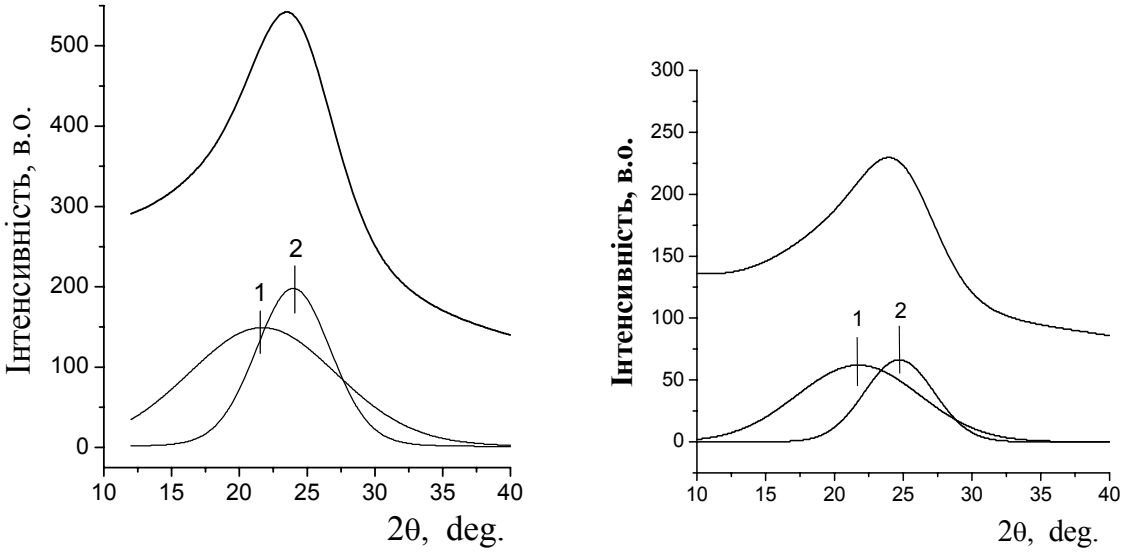
Ще одним представником *3d*- елементів, здатних підвищувати густину станів на рівні Фермі – це залізо. Карбон ДБВ піддавався Fe-інтеркаляційній модифікації до ступеня гостьового навантаження 10% та 50%.

Як видно з рисунку 4.5 на дифракційних кривих спостерігаються широкі дифузні максимуми, характерні для аморфного стану речовини. Суттєве зростання інтенсивності розсіяння в області кутів дифракції 2Θ=5÷15 град. свідчить про розвинену пористу структуру досліджуваних матеріалів.

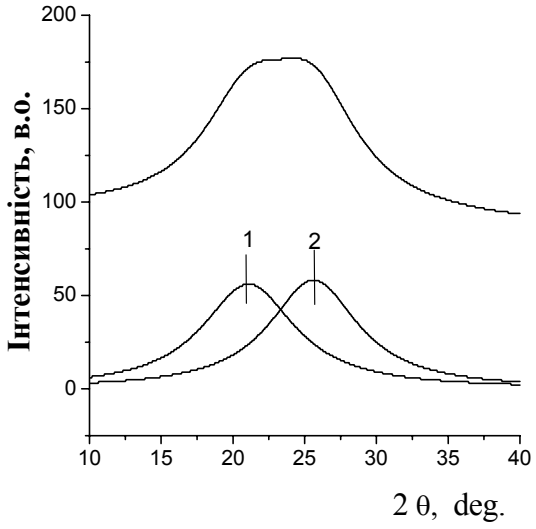


Рисисунок 4.5. Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від величини кута розсіяння для ДБВ (1), та після його Fe-інтеркаляційної модифікації при 10% (2) та 50% (3)

Аналіз профілю головного максимуму виявив його асиметричний характер, що проявляється в існуванні напливу зі сторони менших кутів розсіяння. Профіль дифузного максимуму може бути описаний, як суперпозиція двох симетричних складових, що відповідають розсіянню від мікрообластей з різним типом ближнього порядку (рисунок 4.6).



а) б)



в)

Рисунок 4.6. Розклад головного дифузного максимуму для ДБВ (а), та після його Fe-інтеркаляційної модифікації 10% (б) та 50% (в) вмісті заліза

Як видно з рисунку 4.6 максимум (2) характеризується меншою напівшириною та за своїм положенням є близьким до положення рефлексу (002) полікристалічного графіту. Вказаний факт можна розглядати, як результат формування в досліджуваних матеріалах нанокластерних утворень з ближнім порядком типу графіту. Дифузний максимум (1), зміщений в сторону менших кутів розсіяння, характеризується значно більшою напівшироною та ймовірно зумовлений розсіянням від менш упорядкованої аморфної вуглецевої фази. Інтегральний аналіз профілю кривих інтенсивності дозволив визначити ряд структурних параметрів, які наведено в таблиці 4.3. Визначення густини графітових нанокластерів проводили згідно методики, описаної в роботі [136], а їх об'ємну частку визначали шляхом порівняння інтегральних інтенсивностей розсіяння від аморфної та нанокластерної фаз. Розмір упорядкованих областей оцінювали за формулою Дебая.

Таблиця 4.3. Структурні параметри вуглецевих нанокластерів після інтеркалювання $FeSO_4$

Матеріал	r_0, **нм**	ρ_0, **г/см^3**	D_v	D_s	s_o, **нм$^{-1}$**	R_S, **нм**	S, **м^2/г**
Вихідний вуглець	1,4	2,05	2,80	2,00	1,0	6,3	467
Інтеркальований 10 % $FeSO_4$	1,6	2,10	2,20	2,50	1,1	5,2	990
Інтеркальований 50 % $FeSO_4$	1,4	2,20	2,10	2,75	1,0	5,4	790

Як видно з таблиці 4.3, в результаті $FeSO_4$ - обробки спостерігається збільшення густини та розмірів упорядкованих областей в графітових нанокластерах при одночасному зменшенні міжшарової відстані. Ймовірною причиною вказаної зміни структурних параметрів є інтеркаляція атомами Fe, локалізованими в міжшаровому просторі.

На рисунку 4.7 представлено спектри малокутового розсіяння матеріалів в залежності від режимів хімічної обробки. Побудовані в логарифмічних координатах, криві інтенсивності розсіяння виявляють лінійний характер. Таким чином інтенсивність розсіяння характеризується степеневою залежністю

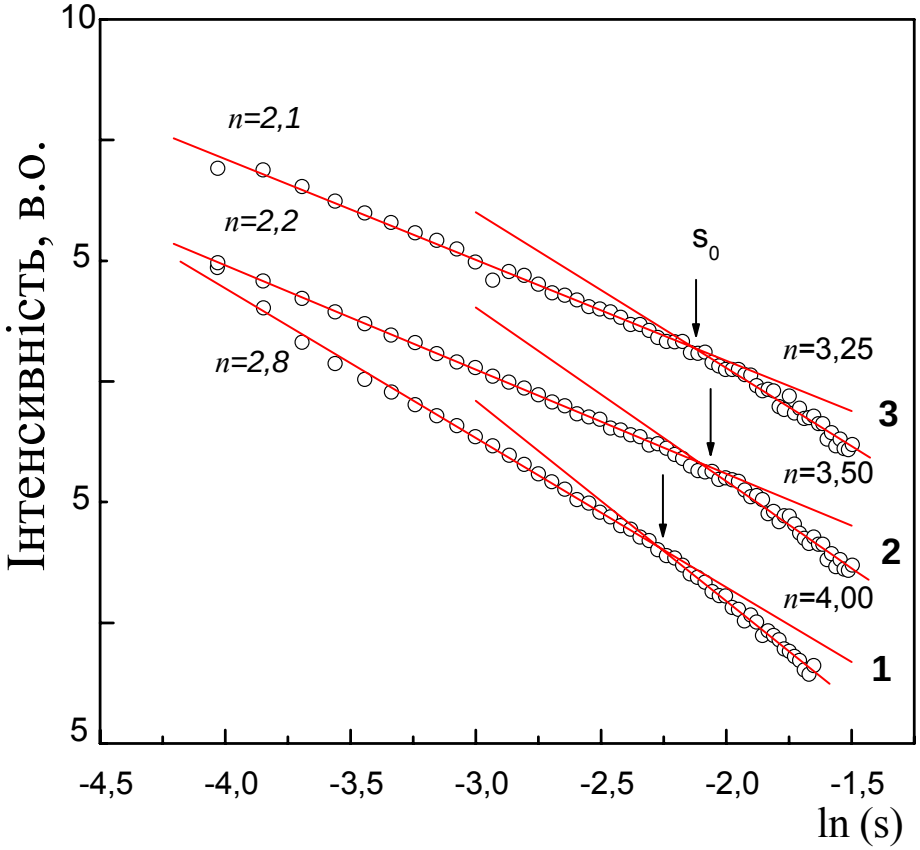


Рисунок 4.7. Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від хвильового вектора для ДБВ (1), та після його Fe-інтеркаляційної модифікації при 10% (2) та 50% (3) вмісті ферум сульфатного прекурсору

від хвильового вектора $I(s)\sim s^{-n}$. Той факт, що значення показника α задовільняє умові $1<n<3$ свідчить про формування фрактальних агрегатів типу масових фракталів. При цьому їх фрактальна розмірність $D=n$ та є меншою від розмірності евклідового простору (d=3). Слід відзначити, що при значеннях хвильового вектора більших s_o (вказані стрілками на рисунку 4.7), нахил лінійних залежностей змінюється до n=4, тобто виконується закон Порода для розсіяння однорідними наночастинками з гладкою поверхнею. На просторових масштабах $R_S>\pi/s_o$, внаслідок агрегації первинних нанокластерів формуються неоднорідні фрактальні агрегати. З експериментальних кривих можна безпосередньо оцінити середній розмір графітових нанокластерів $r_o\approx\pi/s_o$. Слід відзначити, що в інтеркальованих зразках спостерігається зменшення нахилу лінійних залежностей до значень n=3,50 та n=3,25. Враховуючи, що $3<n<4$,

можна стверджувати, що у вказаній кутовій області спостерігається розсіяння нанокластерами вуглецю з негладкою поверхнею розділу, фрактальна розмірність яких $D_S=6-n$. В даному випадку значення питомої поверхні залежить, як від розміру, так і фрактальної розмірності поверхні нанокластерів і може бути обчислене за формулою:

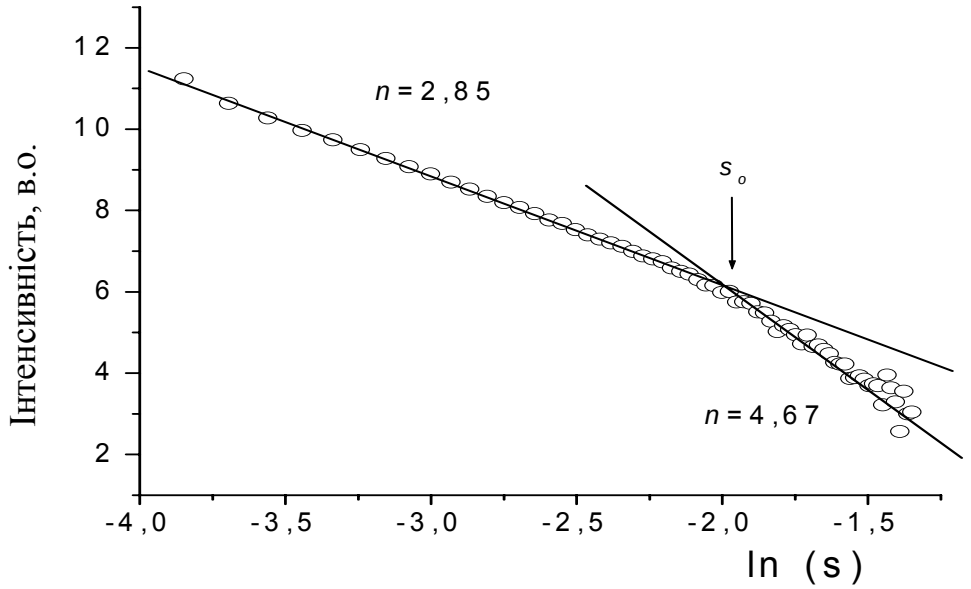
$$S = \frac{3}{\rho_o R_s^{\,3}} r_o^{\,2} \left(\frac{R_S}{r_o} \right)^{D_s},$$

де r_o, ρ_o- середній розмір та густина первинних наночастинок, R_s- розмір поверхневих фрактальних нанокластерів. Проведені обчислення (таблиця 4.4) виявили суттєве збільшення питомої площі поверхні в інтеркальованих зразках до 1390 м^2/г, що насамперед пов'язано зі зміною природи поверхні вуглецевих кластерів.

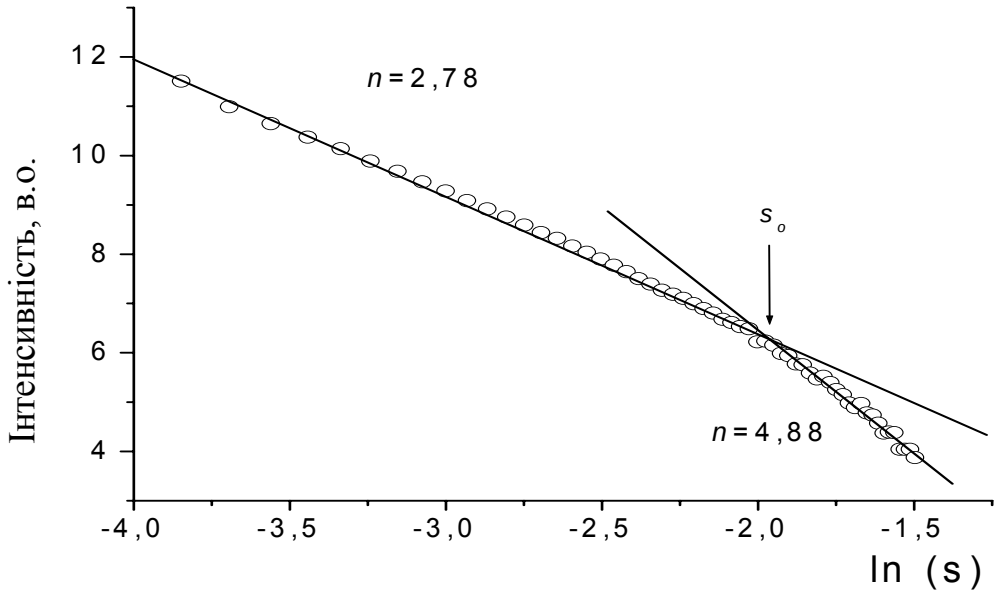
Таблиця 4.4. Структурні параметри вуглецевих нанокластерів після інтеркалювання $Er_2(SO_4)_3$

Material	r_0, **нм**	ρ_0, **г/см^3**	D_v	D_s	s_o, **нм$^{-1}$**	R_S, **нм**	S, **м^2/г**
Вихідний вуглець	1,4	2,05	2,80	2,00	1,00	6,3	467
Інтеркальований 10 % $Er_2(SO_4)_3$	2,0	2,00	2,85	-	1,25	5,0	980
Інтеркальований 50 % $Er_2(SO_4)_3$	1,5	2,10	2,78	-	1,25	5,0	1060

В інтеркальованих зразках Er ситуація протилежна: спостерігається збільшення нахилу лінійних залежностей до значень n=4,67 та n=4,88 при значеннях хвильового вектора більших s_o (вказані стрілками на рисунку 4.8).



а)



б)

Рисунок 4.8. Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від хвильового вектора для після його Er-інтеркаляційної модифікації при 10% (а) та 50% (б) вмісті ербій сульфатного прекурсора

В цьому разі обчисленні значення параметрів фрактальної будови наведено в таблиці 4.4.

Наявність заліза в структурі вугілля підтверджена поелементним електронографічним методом аналізу, виконаним на електронному сканувальному мікроскопі JEOL JSM-6490LV ("Токіо Боекі CIS Лтд."). На рисунку 4.9 наведено мікроелектронографічне зображення модифікованого вугілля а в таблиці 4.5 результати його поелементного аналізу.

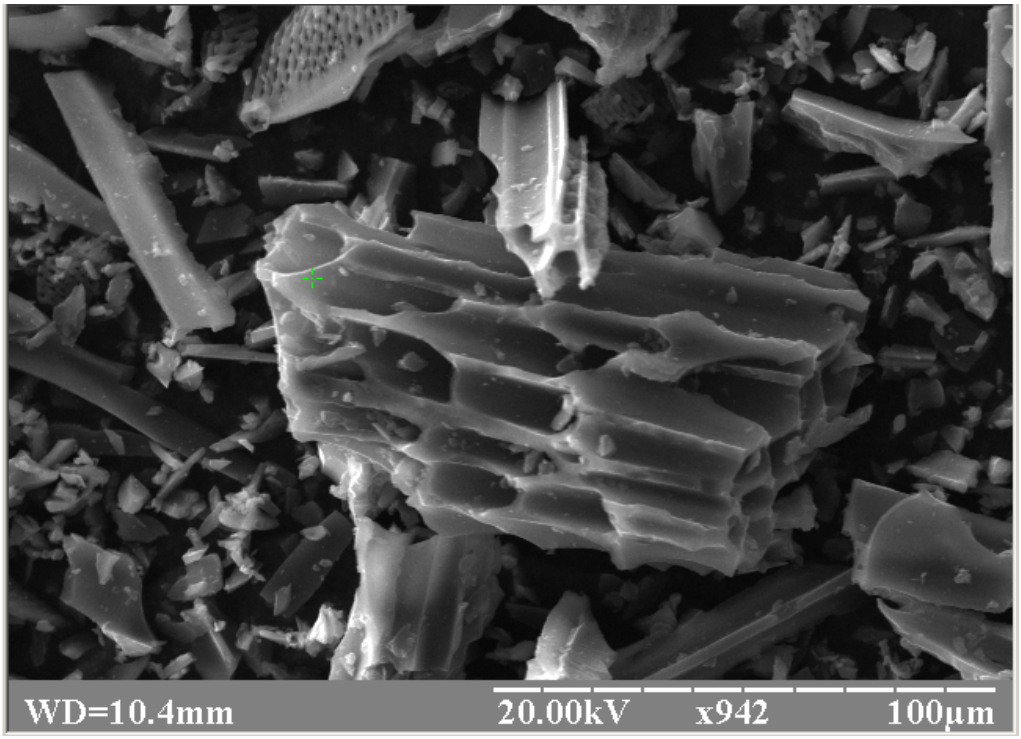


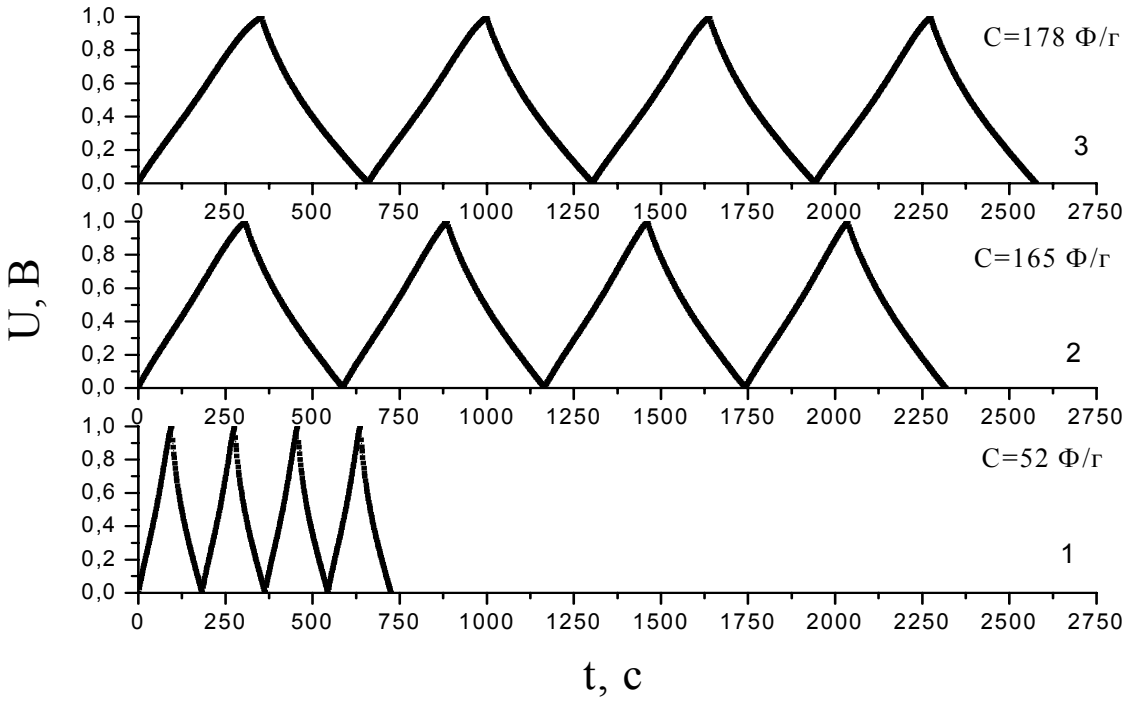
Рисунок 4.9. Мікроелектронографічне зображення вуглецю після 10% Fe^{2+}-інтеркаляційної модифікацції

Таблиця 4.5. Розподіл елементів в поверхневому шарі вуглецю після модифікації

Елемент	**Масовий %**	
	Вихідний вуглець	**Після модифікації 10% $FeSO_4$**
C	98,46	62,29
Al	0,96	-
Ca	0,58	-
O	-	34,60
Si	-	1,23
S	-	1,39
Fe	-	0,49
Підсумок	100	100

4.3. Вплив інтеркаляції та метал-коінтеркаляції на електронну будову нанопористих вуглецевих матеріалів

На рисунку 4.10 наведено гальваностатичні зарядно-розрядні криві, які демонструють зростання питомої ємності $C_п$ після Ni–інтеркаляційної модифікації від 52 Ф/г до 165 Ф/г та 178 Ф/г відповідно при застосуванні 10 і 50-відсоткового вмісту прекурсора – сульфата нікеля.



Р

Рисунок 4.10. Гальваностатичні цикли "заряд-розряд" для вихідного ДБВ (1) та після його Ni-інтеркаляційної модифікації при 10% (2) та 50% (3) вмісті нікель сульфатного прекурсора

Беручи до уваги дані рентгенівської порометрії (таблиця 4.5) варто зазначити два наступних важливих висновки:

- оцінене значення активної поверхні наближається до граничного, яке забезпечує ємність ПЕШ у водних розчинах і немає сенсу подальшого суттєвого розвинення власне активної поверхні, яке взагалі кажучи, може погіршувати електронну будову через зменшення концентрації вільних носіїв струму;

- колосальне збільшення питомої ємності після Ni–інтеркаляційної модифікації не є адекватним росту площі поверхні ні за величиною, ні за динамікою, що свідчить про суттєвий вклад в модифікацію структури ПЕШ власне електронної будови активованого вугілля.

4.4. Фізико-хімічні процеси у подвійному електричному шарі межі розділу інтеркаляційно модифікованого нанопористого вугілля з електролітом для різноманітного походження бар'єроутворюючих фаз

Для з'ясування ієрархії впливу зміни товщини шару просторового заряду (ШПЗ) у вуглеці та значення радіуса екранування іонів, що формують подвійний електричний шар, проаналізуємо дані імпедансної спектроскопії, наведені на рисунку 4.11. Видно, що для трьох матеріалів вони мають подібний характер, який вказує на розподіленість ("деформованість") ємностей відповідних ПЕШ. Це, та необхідність врахування ємностей ОПЗ вимагають при побудові імпедансних моделей застосувати модель де Леві, модифіковану послідовним приєднанням паралельної $R_{SC}C_{SC}$ – ланки, яка в даному разі реструктуризована до трьох послідовно з'єднаних R_5C_5, R_6C_6 і R_7C_7 - ланок, як це показано на вставці до рисунку 4.11. Перша з них є лімітуючою і відображає переміщення заряду через ШПЗ. Друга і третя моделюють струмопроходження відповідно через міжзеренні бар'єри та енергетичний рельєф окремої частинки. Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації за допомогою програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) для випадку нульового зміщення зведені в таблицю 4.6.

Таблиця 4.6. Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації імпедансної моделі

Матеріал	R_1, **Ом**	$\sum R_i$, **Ом**	$\sum C_i$, **Ф**	C_5, **мкФ**	R_5, **Ом**	C_6, **Ф**	R_6, **Ом**	C_7, **Ф**	R_7, **Ом**
Вихідний вуглець	1,25	21,78	0,11	78,28	1,17	0,03	4640	0,04	3,66
Інтеркальований 10% $NiSO_4$	0,74	4,13	0,29	99,46	0,70	0,09	3786	0,07	1,74
Інтеркальований 50% $NiSO_4$	0,98	4,95	0,34	113,88	0,76	0,10	3852	0,07	2,63

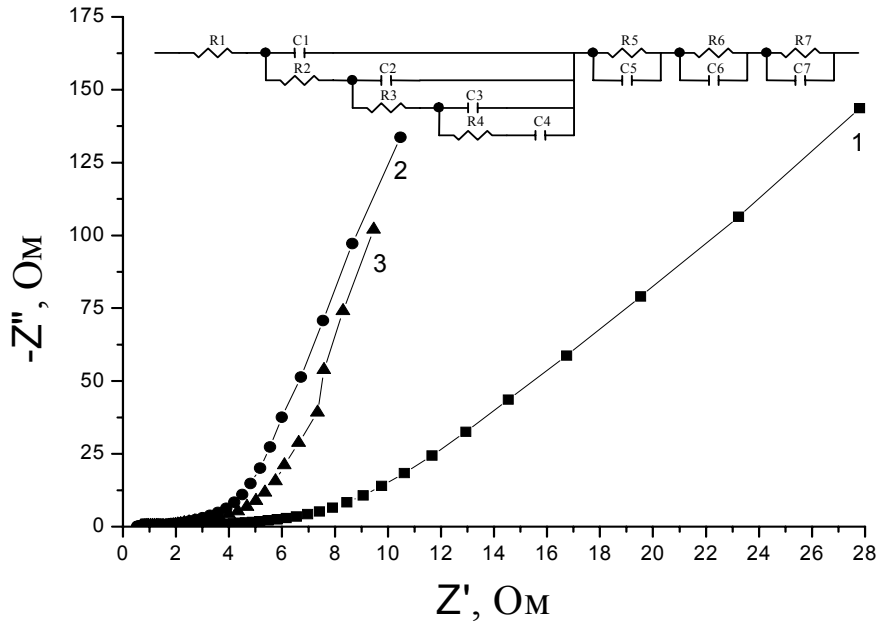


Рисунок 4.11. Діаграми Найквіста для вихідного ДБВ (1) та після його Ni-інтеркаляційної модифікації при 10% (2) та 50% (3) вмісті нікель сульфатного прекурсора. На вставці заступна електрична схема

Як з діаграм Найквіста (рисунок 4.11), так і з даних таблиці 4.6 видно більш як двохкратний ріст питомої ємності шару Гельмгольца, зменшення опору матеріалу за рахунок росту концентрації вільних носіїв заряду та збільшення ємності ШПЗ. Цікавим є те, що зазначений ріст не є адекватним збільшенню, можливо гідрофілізованої поверхні. Приймаючи до уваги, що R_3 і C_3 практично однакові для 10 та 50 відсоткового вмісту нікель сульфатного прекурсора маємо підстави зробити припущення про зменшення кулонівського відштовхування зарядів, що формують ПЕШ, за рахунок більшого їх екранування вільними носіями струму. В результаті ми отримуємо не тільки підвищення питомої ємності, потужності, але і "ідеалізацію" процесу ємнісного накопичення енергії, про що недвозначно засвідчує вигляд циклічних вольтамперограм, наведених на рисунку 4.12.

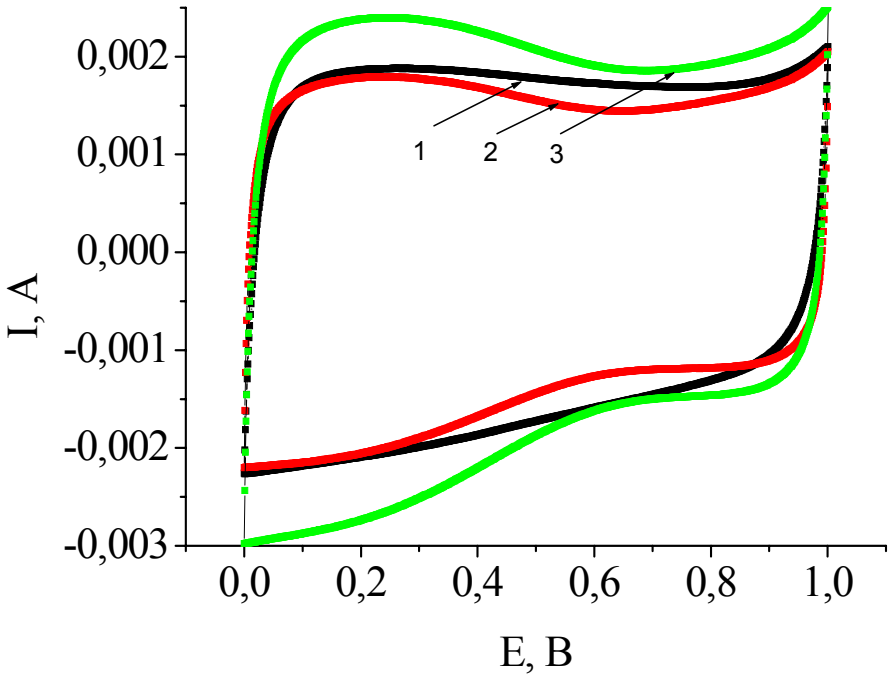


Рисунок 4.12. Циклічні вольтамперограми для ДБВ до (а) та після Ni-інтеркаляційної модифікації при 10 (а) та 50 % (б) вмісті нікель сульфатного прекурсора

4.5. Фізичні механізми спряженої соно-інтеркаляційної модифікації нанопористого вугілля для підвищення ефективності ємнісного накопичення енергії на межі його розділу з електролітом

Для знаходження відповіді на запитання, в якому стані знаходиться залізо у вугіллі, була застосована мессбауерівська спектроскопія. Отримана величина квадрупольного розщеплення (рисунок 4.13) дає підстави стверджувати, що воно є у вигляді Fe^{2+}. В результаті цього два електрони з кожного атома можуть стати делокалізованими, підвищуючи концентрацію вільних носіїв, а отже і C_{SC}.

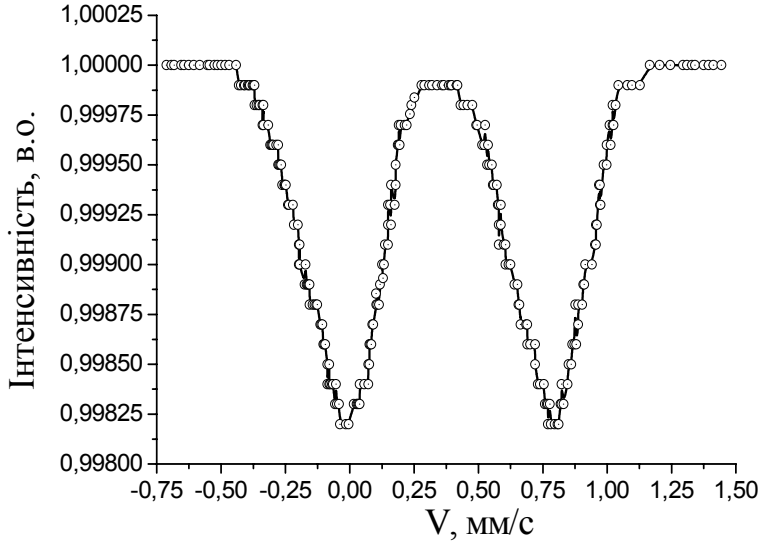


Рисунок 4.13. Мессбауерівський спектр вугілля ДБВ після Fe - інтеркаляційної модифікації

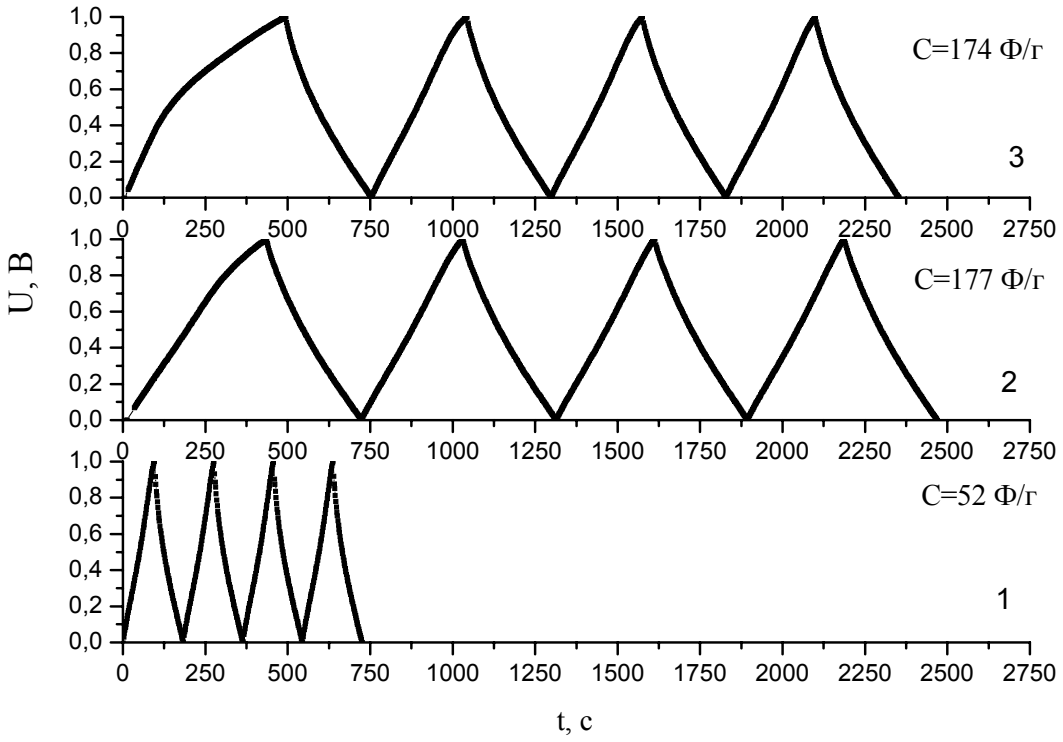


Рисунок 4.14. Гальваностатичні цикли "заряд-розряд" до (1) і після інтеркаляційної модифікації вуглецю 10 % $FeSO_4$ (2) і 50 % $FeSO_4$ (3)

На рисунку 4.14 наведені гальваностатичні зарядно-розрядні криві, які демонструють зростання питомої ємності C_n після Fe- і Er- інтеркаляційних модифікацій від 52 Ф/г до 177 та 174 Ф/г і 196 та 145 Ф/г відповідно при застосуванні 10 і 50-відсоткового вмісту прекурсора – сульфатів заліза і ербію. Те що спостережуваний ріст питомої ємності не викликаний поверхневими редокс-групами свідчать дані ІЧ-спектроскопії (рисунок 4.15), які виключають внесок у збільшення питомої ємності після ультразвукової модифікації псевдоємності від поверхневих функціональних груп, поскільки після неї інтенсивність усіх смуг поглинання зменшується без появи нових.

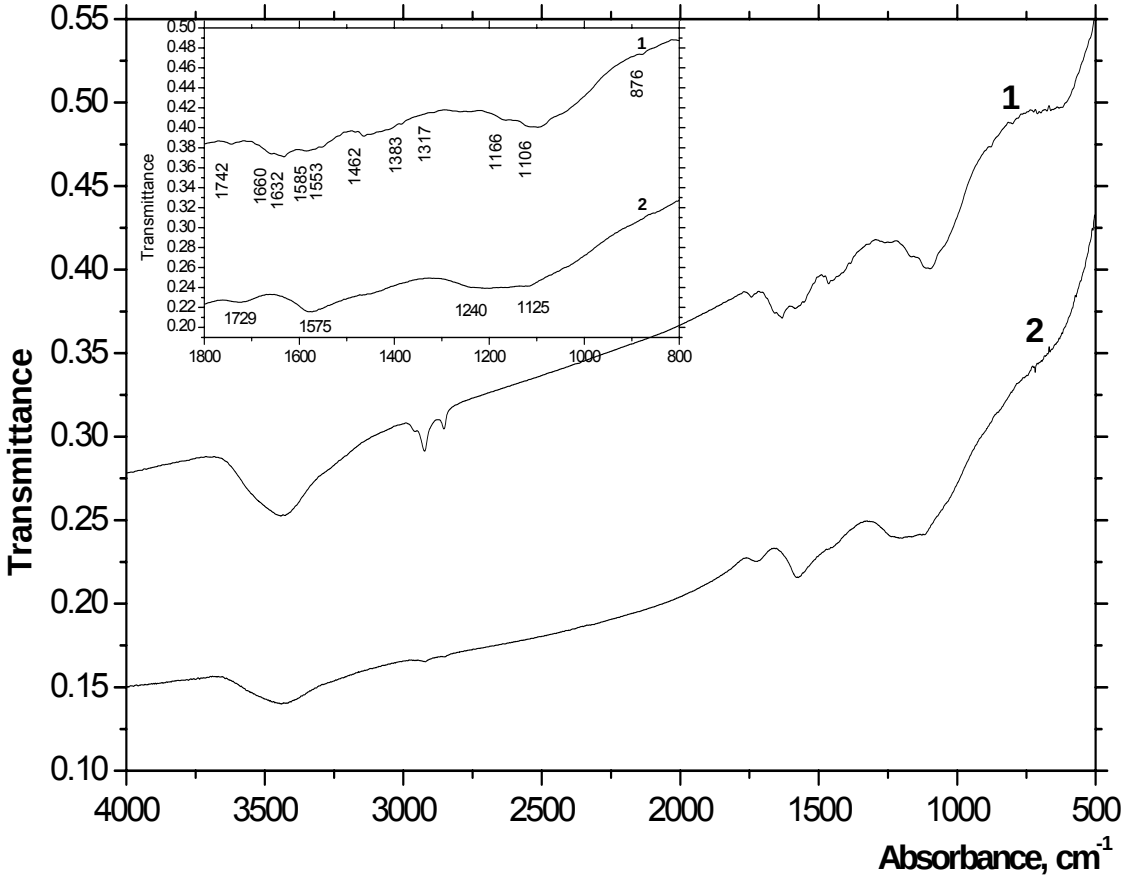


Рисунок 4.15. Інфрачервоні спектри ДБВ: 1 – вихідний зразок; 2 – після інтеркалювання 10% $FeSO_4$

З метою деталізації запропонованої фізичної природи спостережуваних змін проведено дослідження комбінаційного розсіювання світла (КРС). В

спектрі КРС необробленого нанопористого вугілля можна виділити три основні області (рисунок 4.16). В першій області 1000-1800 см$^{-1}$ реєструються дві інтенсивні фононні смуги першого порядку КРС, так звані *D* ("Defect") і *G* ("Graphitic") смуги при приблизно ~1360 см$^{-1}$ і 1580 см$^{-1}$, відповідно. Відносна інтенсивність і напівширина *D* і *G* смуг відображає ступінь розупорядкування матеріалу (розширення смуги відповідає більшому розупорядкуванню). В другій області частот між 1900 – 2200 см$^{-1}$ присутній сильно асиметричний і широкий сигнал (так звана *C* смуга), яка є характерною для *sp* збагачених вуглецевих плівок і відповідає модам розтягу лінійних *sp* гібридизованих вуглецевих структур. Вона складається з двох компонент (симульованих гаусовими лініями) і зумовлена різним вкладом електронної структури вуглецевих ланцюжків. В третій спектральній області між 2300 і 3500 см$^{-1}$ реєструється другий порядок Раманівського розсіяння на обертонах і комбінаціях фононних смуг першого порядку [119, 120].

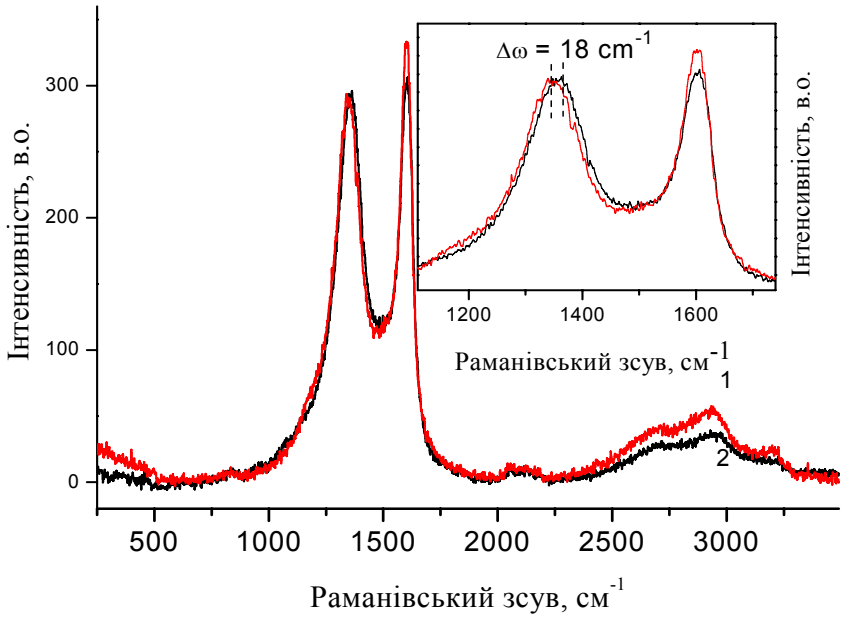


Рисунок 4.16. Раманівські спектри вихідного (1) і після інтеркаляційної модифікації 10% $FeSO_4$ (2) нанопористого вугілля

Детальний аналіз *D* і *G* смуг показує наявність декількох смуг, як це показано на рисунку 4.17. Ми ідентифікували п’ять смуг:

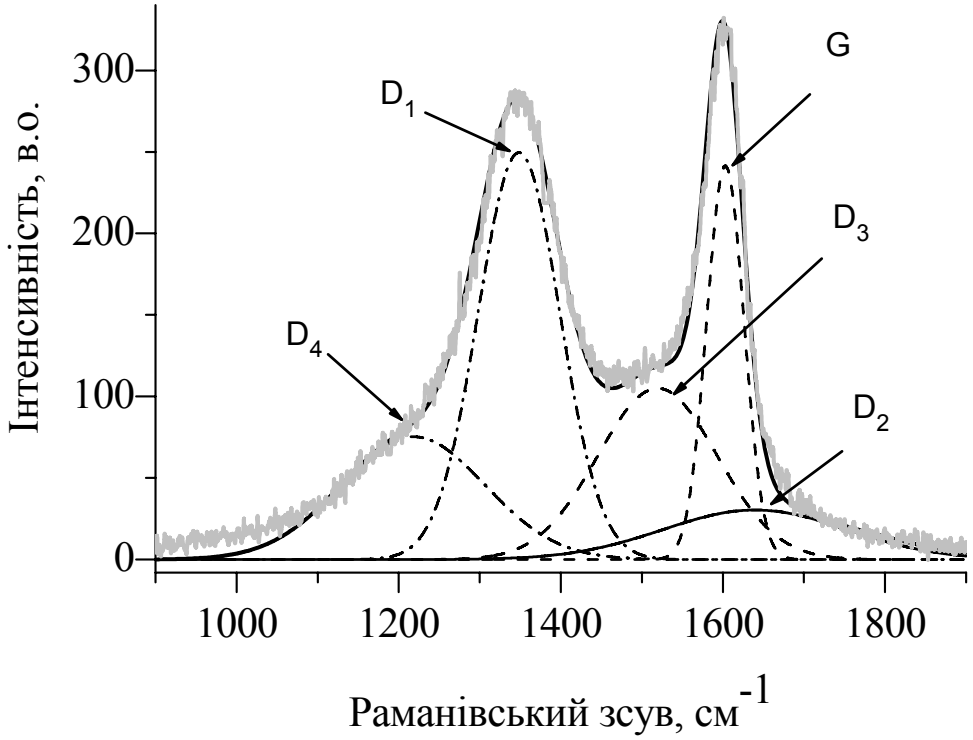
1) *G* смуга при ~1580-1600 см$^{-1}$, яка відповідає коливній моді розтягу-стиску (E_{2g} симетрія) sp^2-зв'язаного вуглецю ідеальної гратки графіту;

2) D_1 смуга з максимумом при ~1350 см$^{-1}$, яка приписується розупорядкованій гратці графіту (край графенового шару, спостерігається внаслідок порушення правил відбору $q \neq 0$, дихаюча мода A_{1g} симетрії шестикратно виродженого ароматичного кільця) [120];

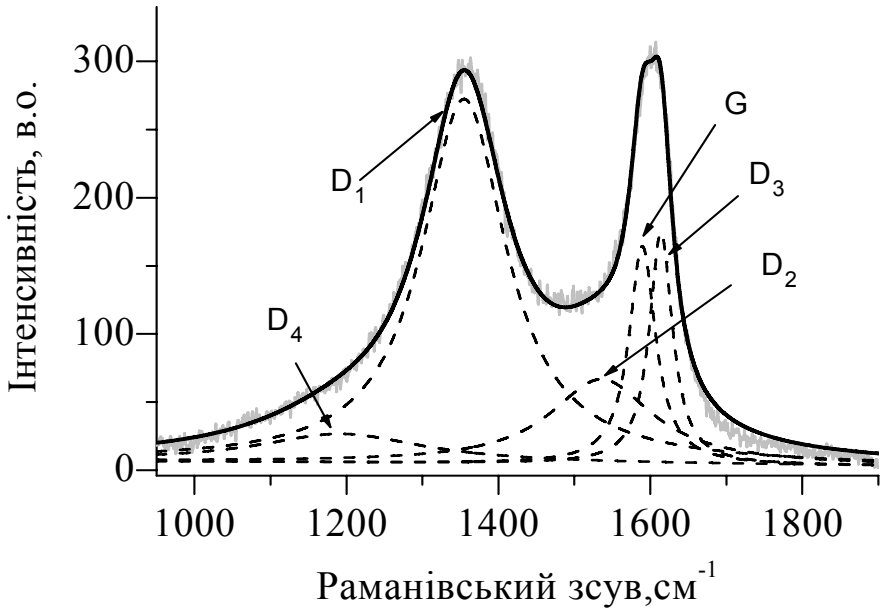
3) D_2 смуга з максимумом при ~1620 см$^{-1}$ активованої структурним розупорядкуванням кристалічної гратки графіту і спостерігається як крило G смуги (поверхня графенового шару, E_{2g} симетрія) [121-125];

4) D_3 смуга з максимумом при ~1500-1530 см$^{-1}$ обумовлена аморфним вуглецем;

5) D_4 смуга з максимумом при ~1200-1220 см$^{-1}$ приписується розупорядкованій гратці графіту (*sp*-гібридизовані вуглецеві ланцюжки) і іоні домішки).

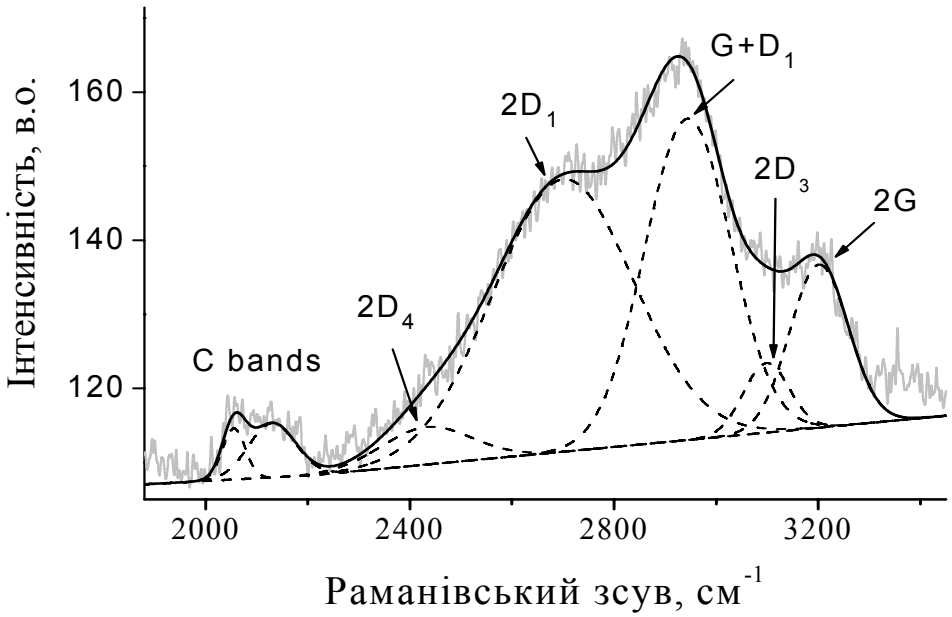


а)

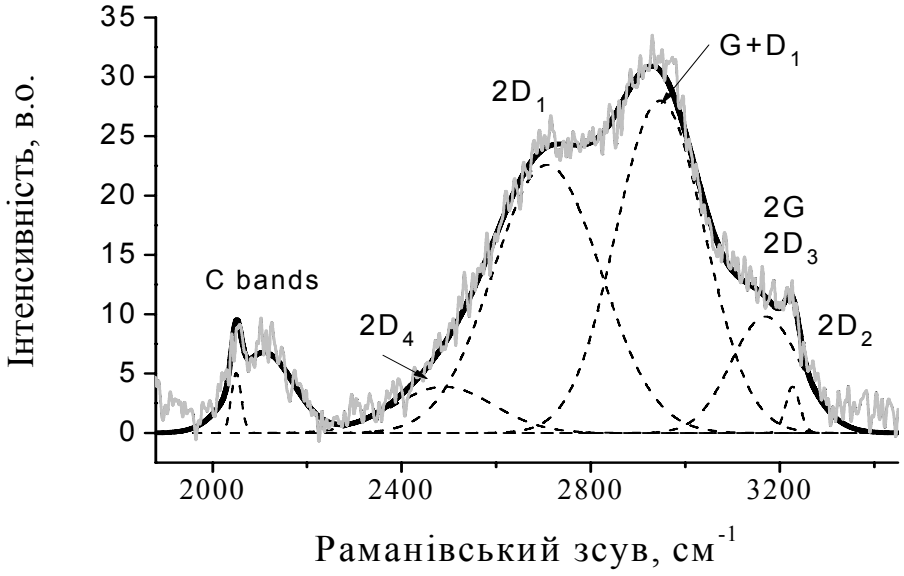


б)

Рисунок 4.17. Спектри мікро-КРС першого порядку нанопористого вуглецю до (а) і після (б) 10% $FeSO_4$-інтеркаляційної модифікації розкладені на п’ять компонент. G, D_1, D_2 смуги розкладені на Лоренцевські лінії, D_3, D_4 смуги – Гаусівські лінії. Опис коливань які відповідають цим смугам даний в тексті. Перед моделюванням спектрів було віднімалась лінійна базова лінія. Т= 300 К. $\lambda_{зб.}$= 488,0 нм



а)



б)

Рисунок 4.18. Спектри мікро-КРС другого порядку нанопористого вуглецю до (а) і після (б) 10% $FeSO_4$-інтеркаляційної модифікації розкладені на п’ять компонент. Смуги моделювались Лоренцевими профілями. Спектри записані в одному режимі запису з рисунком 4.17. Т= 300 К. $\lambda_{зб.}$= 488,0 нм

Порівнюючи отримані спектри на рисунку 4.18, насамперед бачимо практичну відсутність зростання інтенсивності *D* і *G* смуг вихідного нанопористого вугілля після Fe-інтеркаляційної модифікації, що вказує на незмінність впорядкування вуглецевих зв’язків. Однак в спектрах першого порядку спостерігається сильний (майже п’ятикратний) ріст інтенсивності смуги D_2 з максимумом при ~1620 $см^{-1}$, що відповідає активованій структурним розупорядкуванням кристалічній гратці графіту. Це добре корелює з висновками рентгеноструктурного аналізу про інтеркаляцію катіонами заліза нанокластерів графіту. Зрозуміло, що це в свою чергу призведе до зміни електронної будови активованого вуглецю, зокрема росту концентрації вільних носіїв.

Про зміну фононного спектра, а отже і механізмів розсіювання носіїв струму, спричинену Fe-інтеркаляційною модифікації, крім вищенаведених чинників свідчить і другий порядок Раманівського спектру (2200-3700 $см^{-1}$)

зумовлений сукупністю обертонів 1350 і 1550 $см^{-1}$ мод і їх комбінації. В результаті моделювання цього спектру лініями Лоренцівської форми ми також ідентифікували п’ять смуг (рисунок 4.18), з яких слідує поява інтенсивної смуги $2D_3$. На жаль сьогодні ми можемо лише констатувати цей факт, природа якого нами ще не з’ясована.

Короткі висновки до четвертого розділу

1. Вперше запропонована Ni–інтеркаляційна модифікація забезпечує одночасну гідрофілізацію структури активованого вугілля та сильне зростання концентрації носіїв струму за рахунок інтеркаляції графітизованих включень та інжекції при цьому Ni в структуру вугілля. В результаті можна очікувати зростання питомої ємності навіть до 70 %.

2. З аналізу даних малокутового рентгенівського розсіювання встановлено, що Ni - інтеркаляційна модифікація деревного вугілля спричиняє істотне збільшення питомої поверхні, що насамперед зумовлено зменшенням розмірів графітових нанокластерів як первинних частинок фрактальних агрегатів.

3. Аналіз даних імпедансної спектроскопії визначає необхідність врахування ефекту зменшення кулонівського відштовхування між зарядами, що формують ПЕШ, вільними носіями струму. В поєднанні з ростом ємності області просторового заряду це призводить до підвищення питомої ємності та покращення кінетики процесів заряд – розряд подвійного електричного шару, а відповідно і потужності суперконденсаторів.

4. Показано, що Fe^{2+}- і Er^{2+}- інтеркаляційні модифікації ефективно гідрофілізують активований вуглець і одночасно значно збільшують густину носіїв струму через інтеркаляцію графітованих домішок і Fe^{2+} and Er^{2+}-включення в структуру вуглецю.

5. Малокутові рентгеноструктурні дані підтвердили, що Fe^{2+}- and Er^{2+}-інтеркалятивні модифікації вуглецю сприяють значному збільшенню питомої площі, головним чином, за рахунок зменшення розмірів нанокластерів графіту, які є початковими структурними одиницями фрактальних агрегатів.

6. Інтеркалятивна модифікація Fe^{2+}- and Er^{2+}-елементами збільшила питому ємність більш ніж в 3,5 рази, що пов'язано з покращенням кінетики процесу "заряд-розряд" в ПЕШ, що також призводить до збільшення потужності суперконденсатора.

РОЗДІЛ 5
НОВІТНІ ПІДХОДИ ДО ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПСЕВДОЄМНІСНОГО НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ В СТРУКТУРАХ НА БАЗІ АКТИВОВАНИХ ЕКОВУГЛЕЦІВ

5.1. Концептуальні засади та їх теоретичне обгрунтування

Сьогоднішній бурхливий розвиток електромобілебудування і нетрадиційної енергетики, вражаючі успіхи наноелектроніки і спінтроніки з особливою гостротою вирізнили глибинні проблеми, які лежать в основі принципових суперечностей між всезростаючими потребами новітніх схемотехнічних рішень та можливостями сучасних традиційних технологій автономних пристроїв генерування, перетворення і накопичення енергії. Існуючі сьогодні основні електрохімічні системи із зазначеної галузі технологій були розроблені більш як століття тому, а досягнутий прогрес з тих пір може бути віднесений хіба що до започаткування технології [6] так званих суперконденсаторів (1953 р.) та джерел живлення з літієвим анодом (1959 р.). Суперконденсатори (або іоністори) [137-145], принцип роботи яких заснований на поляризації об'ємного заряду подвійного електричного шару межі розділу блокуючого електрода з електролітом, покликані за ідеєю забезпечувати високі питомі потужнісні і циклічні показники. Однак питомі значення енергоємності таких пристроїв лімітуються низьким значенням диференціальної ємності (~ 25 мкФ/см^2) і є суттєво меншими від аналогічного параметра хімічних акумуляторів [146]. Спроби підвищення цього параметра призвели в 70-х роках минулого століття до розвинення нового напрямку в технології накопичувачів енергії – створення так званих конфігураційно-гібридних (несиметричних) суперконденсаторів та функціонально-гібридних редокс- (або псевдо-) іоністорів. Успіхи, досягнуті на цьому шляху, ще не можна вважати вражаючими. Запропоновані системи містять або шкідливі речовини (Pb, Cd), або ж дуже рідкісні, або дорогі (RuO_2). Поодинокі спроби як теоретичного, так і

експериментального характеру поки що не дали чіткого представлення як вирішувати зазначені проблеми.

Як показує аналіз літературних даних (див. розділ 1), залучення інтеркаляційного механізму псевдоємності є найбільш перспективним з огляду практичного застосування і ціни одиниці ємності редокс-конденсаторів. Однак до цих пір існуючі рішення за цим підходом передбачали асиметричну конфігурацію, в якій один з електродів забезпечував зворотній фарадеєвський процес, константа швидкості якого є невисока. Невисокою вона є і для іншого електрода завдяки низькій провідності в неметалевих структурах з модифікованою системою гостьових позицій. Для подолання цієї проблеми видається потрібно все ж таки звернутися до карбонових структур і знайти способи розблокування їхньої межі розділу з електролітом для швидкого інтеркаляційного струмоутворення, що супроводжується утворенням нестехіометричних фаз впровадження.

Для з'ясування особливостей інтеркаляційної псевдоємності та критеріїв її появи розглянемо наступну квантово-механічну модель.

Загальна (питома) ємність електроду може бути представлена як:

$$C = C_{EDL} + C_{int}, \tag{5.1}$$

де C_{EDL} – електростатична ємність подвійного електричного шару, C_{int} – ферадеєвська псевдоємність інтеркаляційного процесу в нанопори вуглецевого матеріалу. В загальному випадку, врахуваючи ефекти іонної асоціації остання може бути записана у вигляді:

$$C_{int} = e\frac{\mathrm{d}\left(\langle m_+ \rangle - \langle m_- \rangle\right)}{\mathrm{d}\varphi}\xi, \tag{5.2}$$

де $\langle m_+ \rangle$ і $\langle m_- \rangle$ – середнє число сольватованого інтеркалянту в порі, ξ – густина пор, e – заряд електрона. Очевидно, що $\langle m_+ \rangle$ і $\langle m_- \rangle$ є функціями електричного потенціалу φ, прикладеного до електроду, та енергії сольватації його у матеріалі електроду – U_a:

$$\langle m_+ \rangle = f\left(\varphi, U_a\right). \tag{5.3}$$

Зрозуміло, що впровадження йона з електроліту у матеріал (тобто розблокування блокуючого електроду) можливе тільки тоді, коли енергія сольватації в твердому тілі не буде перевищувати значення його хімічного потенціалу в електроліті μ_a:

$$U_a \le \mu_a . \tag{5.4}$$

Останнє вказує на можливе існування деякого критичного потенціалу φ_{cr} при якому блокуючий електрод стає фарадеєвським по відношенню до певного іона з його значенням μ_a в досліджуваному електроліті. Обернене співвідношення відповідатиме умові блокуючого електроду.

Статистичну термодинаміку інтеркалювання іонів в пори вуглецевого матеріалу можна дуже якісно "наближено" описати з допомогою "граткової моделі" з виключенням двох іонів "+" і "-" в одній і тій самій інтеркалятивній порі (вузлі). Для цієї моделі ми отримуємо наступний гамільтоніан:

$$H = \sum_f \left[U_+ m_{+f} \left(1 - m_{-f}\right) + U_- m_{-f} \left(1 - m_{+f}\right) \right]. \tag{5.5}$$

Легко показати, що в наближенні невзаємодіючого інтеркалянта, отримуємо наступні вирази для середніх значень чисел заповнення:

$$\left\langle m_+ \right\rangle = \frac{\left\{ exp\left[\frac{\left(\mu_+ - U_{a+}\right)}{kT} \right] \right\}}{\left\{ 2 + exp\left[\frac{\left(\mu_+ - U_{a+}\right)}{kT} \right] + exp\left[\frac{\left(\mu_+ - U_{a-}\right)}{kT} \right] \right\}}. \tag{5.6}$$

Відповідно матимемо значення для $\left\langle m_- \right\rangle$.

У виразі (5.6) єдиними невідомими є енергії сольватації U_{a+} та U_{a-}. Для знаходження U_a використаємо спрощену модель "желе" [147], в якій гамільтоніан системи можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} H = {} & \Sigma_\sigma E_a \hat{n}_{a\sigma} + \Sigma_{\sigma,k} E_{k\sigma} \hat{n}_{k\sigma} + U n_{a\downarrow} n_{a\uparrow} + V \Sigma_{k,\sigma} \left(a_\sigma c_{k\sigma} + h.e \right) + \\ & + W \left(1 - \Sigma_\sigma \hat{n}_{a\sigma}\right) \Sigma_{\sigma,k,p} \left(c^+_{k\sigma} c_{p\sigma} - \left\langle c^+_{k\sigma} c_{p\sigma} \right\rangle_0 \right) \end{aligned}, \tag{5.7}$$

де $\hat{n}_{a\sigma} = a^{+}_{a\sigma} a_{a\sigma}$, $\hat{n}_{k\sigma} = c^{+}_{k\sigma} c_{k\sigma}$, $a^{+}_{a\sigma}$, $a_{a\sigma}$ - оператори народження і знищення локалізованого стану інтеркалянта на іонах, $c^{+}_{k\sigma}$, $c_{k\sigma}$ - оператори народження і знищення вільних електронів в вуглеці.

Тут перший член описує енергію електронів на додатніх впроваджених іонах, другий – енергію вільних незбурених інтеркаляцією електронів у матеріалі, третій – енергію (обмінної) взаємодії електронів на інтеркальованих атомах, четвертий – енергію гібридизації *s* - рівня інтеркалянту і п'ятий – кулонівську взаємодію між впровадженими і збуреними зарядами електронної підсистеми.

Гамільтоніан (5.7) можна в доброму наближенні використовувати для позитивних і негативних іонів.

З математичної точки зору найбільші проблеми ми маємо з останнім членом в гамільтоніані (5.7). Для того, щоб обійти цю проблему використаємо ідеї континуальної моделі сольватації іонів в полярних рідинах. Ці моделі (Thomassi-Scroco) добре описують процеси сольватації іонів і полярних молекул в полярних рідинах.

Модель побудована таким чином, що середовище в якому розчиняється іон описується континумом. В місці знаходження іона робиться полюс в якому локалізований іон. Цей іон своїм електричним полем індукує в своєму околі так зване реактивне поле, яке впливає на нього самого.

Для знаходження цього поля використовується рівняння Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho . \tag{5.8}$$

Розв'язком (5.8) є (5.9)

$$W_{cav} = \left(q^2 / r\right)\left[e^{-r/\lambda} - 1\right], \tag{5.9}$$

де q - заряд іона, r - радіус пори, λ - довжина екранування Томаса – Фермі.

Заряд q іона може в принципі змінюватися. У нас має наступну форму:

$$q = e\left(1 - \sum_{\sigma} \langle n_{a\sigma} \rangle\right),$$

де

$$\langle n_{a\sigma} \rangle = \langle \Psi | \hat{n}_{a\sigma} | \Psi \rangle .$$

Варіюванням W_{cav} отримуємо оператор кавітаційної енергії

$$\delta_{\Psi^*} W_{cav} = \frac{\partial W_{cav}}{\partial q} \partial_{\Psi^*} q ,$$

$$\delta W_{cav} = \delta \{ (q^2 / r) [e^{-r/\lambda} - 1] \} = -(2e^2 / r)(1 - \Sigma_\sigma \langle n_{a\sigma} \rangle) [e^{-r/\lambda} - 1] \Sigma_\sigma \hat{n}_{a\sigma} . \quad (5.10)$$

Перейшовши таким чином до одноелектронної задачі, трансформуємо (5.7) до апроксимативного гамільтоніану:

$$H_{\sim} = \Sigma_\sigma \left(E_a - (2/r)[1 - \Sigma_\sigma \langle n_{a\sigma} \rangle][e^{-r/\lambda} - 1] \right) \hat{n}_{a\sigma} + \Sigma_{k,\omega} E_{k\sigma} \hat{n}_{k\sigma} + U n_{a\downarrow} n_{a\uparrow} + V \Sigma_{k,\sigma} (a_\sigma c_{k\sigma} + h.e) , \quad (5.11)$$

з якого на основі підходу Андерсона [148] знаходимо:

$$\langle n_{a\uparrow} \rangle = (1/\pi) arctg [(1/\Delta_a)(E_a + W_{cav} + U \langle n_{a\downarrow} \rangle - e\varphi - E_F)] . \quad (5.12)$$

Тут: Δ_a – ширина гібридизованого рівня, E_F положення рівня Фермі.

Середнє число електронів, що припадає на один додатній іон $\langle n_a \rangle$ відображає фізичну природу розчинення "гостьового" компоненту, тобто або шляхом утворення валентностабільних фаз з монотонною зміною $\langle n_a \rangle = f(\varphi)$, або ж шляхом стрибкоподібної зміни цієї функції, що відповідає фазовому переходу I роду для валентнонестабільних сполук. В першому випадку маємо фарадеєвську псевдоємність, а в другому – двохфазну систему з нескінченим розривом диференціальної ємності на концентраційному x – інтервалі. Вираховуючи з рівняння (5.12) похідну від електрохімічного потенціалу по $\langle n_a \rangle$ знаходимо критерії виконання першої і другої умов: $W_{cav} = (q^2 / r)[e^{-r/\lambda} - 1] < \pi \Delta_a$ відповідає псевдоємності, а $W_{cav} = (q^2 / r)[e^{-r/\lambda} - 1] > \pi \Delta_a$ двохфазній системі. Для радіуса екранування Томаса – Фермі ці критерії перепишуться відповідно:

$$\lambda > r \{ ln[(\pi/2)\Delta_a (r/q^2) - 1] \}^{-1} , \quad (5.13)$$

$$\lambda < r \{ ln[(\pi/2)\Delta_a (R/q^2) - 1] \}^{-1} . \quad (5.14)$$

Тепер, допускаючи що впроваджений йон є завжди у парамагнітному стані, знаходимо вираз для енергії сольватації його в твердому тілі:

$$U_a = \int_{-\infty}^{E_F+e\varphi} \omega N(\omega) d\omega - \int_{-\infty}^{E_F+e\varphi} \omega N_0(\omega) d\omega = E_a \langle n_a \rangle + e\varphi - e\varphi \langle n_a \rangle - E_F \langle n_a \rangle,$$

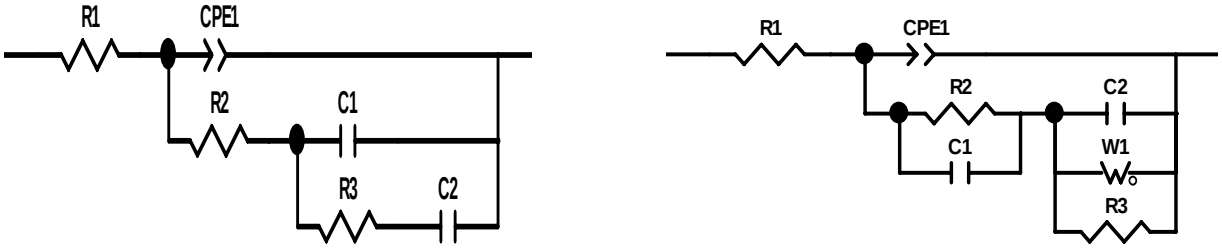
де $N_0(\omega)$- густина станів незбуреної електронної підсистеми (вільні електрони).

Таким чином,

$$U_a = \langle n_a \rangle (E_a - e\varphi - E_F) + e\varphi. \qquad (5.15)$$

Знайшовши U_a на основі (5.2), (5.6) можна обчислювати фарадеєвську псевдоємність.

Аналіз експериментальних даних щодо кінетики процесів в потенціальних областях ємнісного накопичення заряду в ПЕШ та псевдоємнісного фарадеєвського для активованого вугілля з різною пористою структурою та електронною будовою показав, що в першому випадку діаграма Найквіста має вигляд, характерний для суперконденсаторів, а в другому – для фарадеєвських процесів. Комп'ютерне моделювання дало змогу побудувати відповідні еквівалентні схеми (рисунок 5.1).



а) б)

Рисунок 5.1. Еквівалентні електричні схеми для ємнісного (а) і псевдоємнісного (б) накопичення заряду в нанопористому вуглеці

В схемі на рисунку 5.1а R_2 - внутрішній опір комірки, R_1, R_3 - опори електроліту в мезопорах та мікропорах, вклад в ємність від яких складає відповідно C_1 і C_2. Відношення C_2/C_1 складає величину $\sim 2{,}75$, що добре корелює з даними порометрії і може служити обгрунтуванням критеріїв поділу пор на мікро- та мезопори, по крайній мірі в технології матеріалів для

суперконденсаторів. В хемі на рисунку 5.1 б послідовно включені ланцюжки $R_2 \| C_1$ і $R_3 \| W_0 \| C_2$ відображають перенесення заряду відповідно через межу розділу електроліту з активованим вугіллям та через нього. Опір R_3 відображає перенесення власних носіїв в об'ємі електроду, дифузійний імпеданс Варбурга W зумовлений концентраційною поляризацією при впровадженні йоду у нанопори вугілля; елемент C_1 представляє собою ємність матриці, в яку вносять вклад ємність області просторового заряду в матеріалі та його геометрична ємність. І, на кінець, елемент постійної фази *CPE* відображає пористість структури електроду.

5.2. Ємнісне і псевдоємнісне накопичення енергії за участю вуглецево-клатратних ієрархічних структур, та вплив на нього ультразвукового опромінення

Аналіз особливостей функціонування цих пристроїв та їх мікроскопічна дозволяють виявити недоліки, які і визначають недостатню ефективність їх роботи. А з цим знанням з'являється і ціла низка технологічних підходів до усунення подібних проблем. На цьому шляху величезний горизонт можливостей відкривають нам супрамолекулярні сполуки [149]. Вони перетворилися на своєрідний потужний інструмент вирішення багатьох проблем сучасної медицини, фізики, приладобудування, інформаційних технологій з колосальним потенціалом конструювання як заданих речовин так і їх властивостей. В якості таких сполук можуть бути використані, зокрема, краун-ефіри, які зв'язують лужні метали за способом "замок-ключ".

Задля стабілізації електродного матеріалу в розчинах електроліту, а також модифікації енергетичної діаграми межі розділу електроду з електролітом, ми сформували супрамолекулярний ансамбль ієрархічної архітектури С<18-краун-ефір-6> за якою молекули органічного рецептора катіонів калію впроваджені у нано- і мезопори (рисунок 5.2) активованого вугілля. В якості останнього ми вибрали деревне вугілля ДБВ та вугілля, отримане активаційною карбонізацією фруктових кісточок ФБВ [150-155].

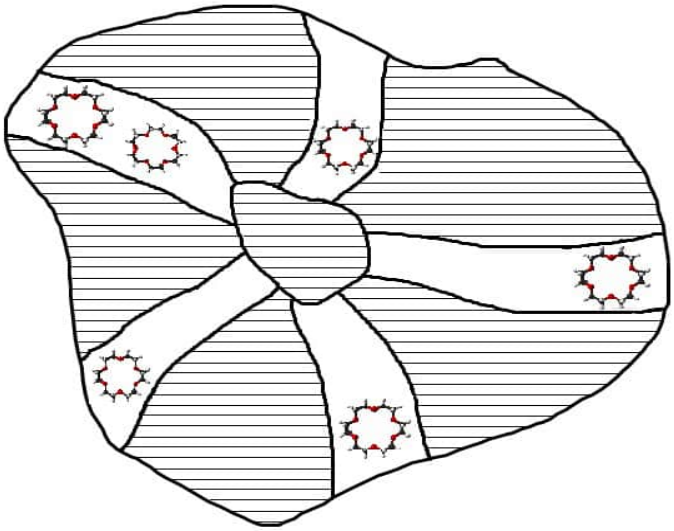


Рисунок 5.2. Супрамолекулярний ансамбль С<18-краун-ефір-6> ієрархічної архітектури, за якою молекули органічного рецептора катіонів калію впроваджені у нано- і мезопори активованого вугілля

Процес впровадження 18-краун-ефіру-6 проводили при кімнатній температурі у вакуумі (~ 10^{-2} мм. рт. ст.) після попередньої термовакуумної десорбції активованого вугілля.

Електрохімічні дослідження отриманої супрамолекулярної структури проводили в трьохелектродній комірці з хлорсрібним електродом порівняння. Імпедансні виміри виконувалися в частотному діапазоні (10^{-3}÷10^{5} Гц) за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB PGSTAT-30" фірми "Eco Chemie" (Нідерланди). Циклічні вольтамперограми електрохімічних комірок записувалися зі швидкістю розгортки напруги 0,01 В/с. Гальваностатичні цикли "заряд-розряд" забезпечувалися електронним гальваностатуючим пристроєм.

На рисунку 5.3. наведено гальваностатичні цикли "заряд-розряд" вихідного ФБВ та синтезованого на його основі супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6>, з якого слідує двократне зменшенння ємності для останньої структури.

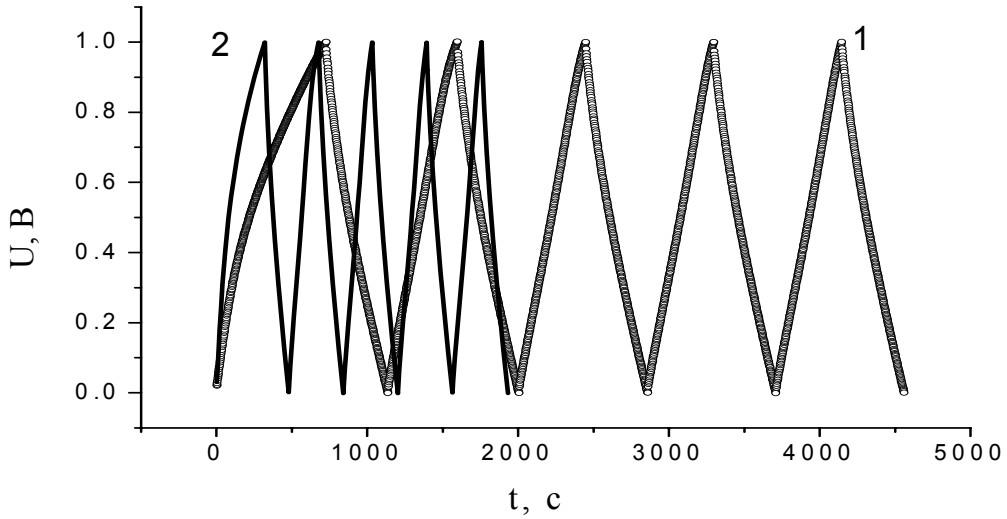


Рисунок 5.3. Гальваностатичні цикли "заряд-розряд" для вихідного ФБВ (1) та супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6> на його основі

З метою з'ясування причини цього ефекту були досліджені вольт-фарадні характеристики в діапазоні потенціалів -0,5÷0,5 В з кроком 0,1 В. Для кожного значення прикладеної напруги була побудована діаграма Найквіста та проведена комп'ютерна параметрична ідентифікація відповідних імпедансних моделей. Неординарним виявився факт їх суттєвої відмінності для анодної і катодної поляризацій (рисунок 5.4).

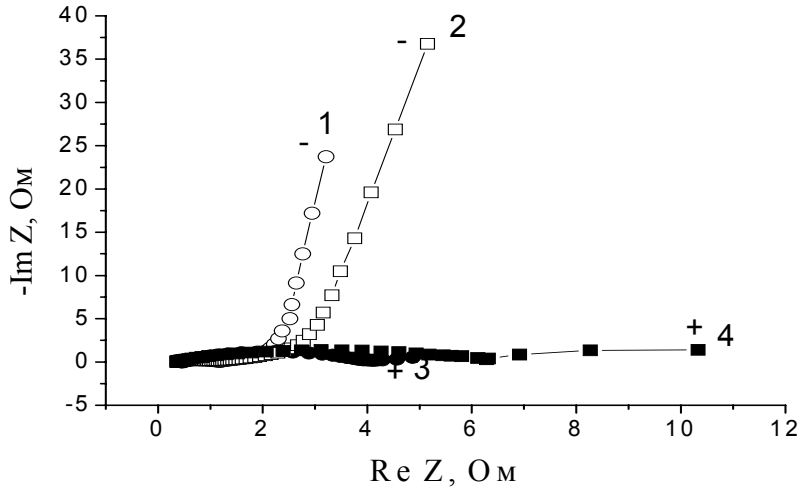


Рисунок 5.4. Діаграми Найквіста для процесів поляризації супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6> у анодній (1), (2) та катодній (3), (4) областях на основі ФБВ (1), (3), та ДБВ (2), (4)

Як добре видно, для обох сортів вугілля вони є однотипними: у від'ємній області потенціалів відображають блокуючі фарадеєвські процеси, а при додатних потенціалах – масо/зарядо- перенесення через межу розділу. Очевидно, що лімітуючими процесами будуть процеси у від'ємній області, які характерні для ємнісного накопичення енергії. Це добре підтверджується "конденсаторним" характером циклічної вольт-амперограми, виміряної в системі з двома ідентичними супрамолекулярними електродами (рисунок 5.5). Водночас вона свідчить про вищу ємність для системи на основі ФБВ.

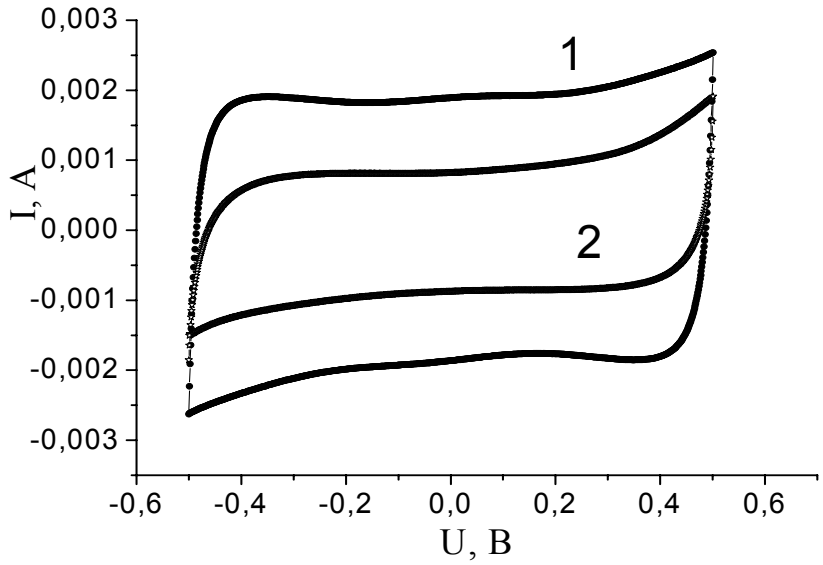
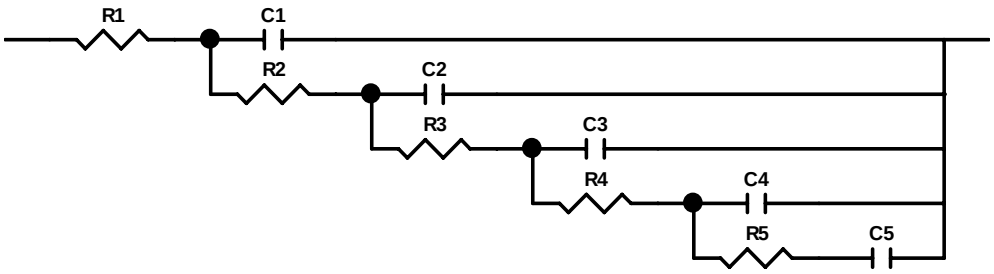
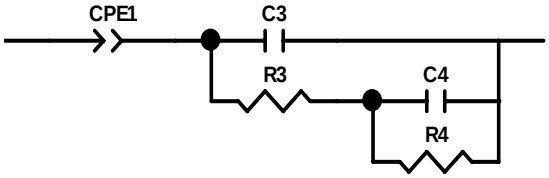


Рисунок 5.5. Циклічні вольт-амперограми для супрамолекулярного ансамблю C<18-краун-ефір-6> на основі ФБВ (1), та ДБВ (2). Швидкість розгортки потенціалу 0,01В/с

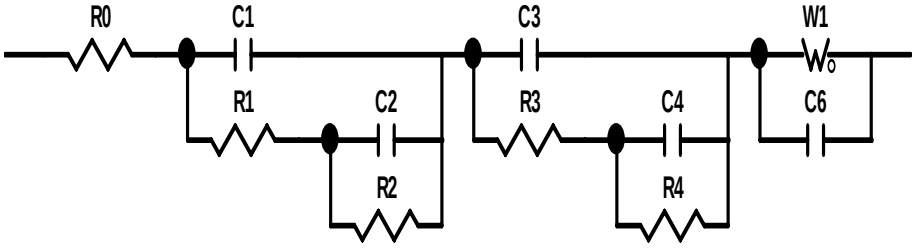
Аналіз частотних залежностей комплексного імпедансу *Z* графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дали змогу побудувати заступні електричні схеми для від'ємної (рисунок 5.6а) та додатньої (рисунок 5.6б, 5.6в) областей поляризації. Похибки апроксимації не перевищували 4%.



а)



б)



в)

Рисунок 5.6. Еквівалентні електричні схеми для діаграм Найквіста супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6>

Перша з них – це відома п’ятиланкова "Ladder"- схема у відповідності до моделі де Леві, а друга – відображає фарадеєвську гетерогенну струмоутворюючу реакцію.

Для з’ясування її ефективності було сформовано і досліджено електрохімічну систему

-Zn || KOH || С<18-краун-ефір-6>+.

Результати її гальваностатичного циклювання в діапазоні потенціалів 0÷1,24 В та 0,4÷1,24 В показані на рисунках 5.7 та 5.8, відповідно. Отже, в першій області 0÷0,4 В значення питомої ємності С<18-краун-ефір-6> склало ~ 13350 Ф/г, а в другій області 0,4÷1,24 В відповідно 80 Ф/г.

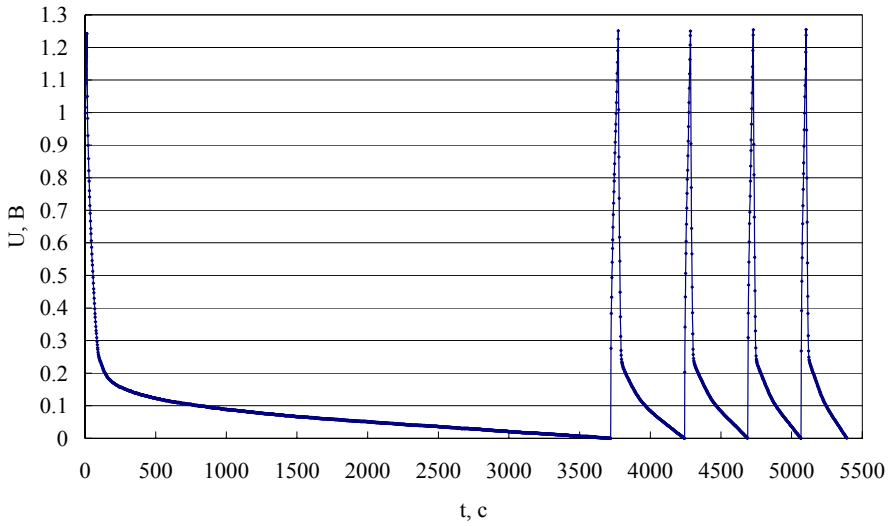


Рисунок 5.7. Катодно-анодні гальваностатичні цикли С<18-краун-ефір-6> на основі ФБВ в області потенціалів 0÷1,24 В

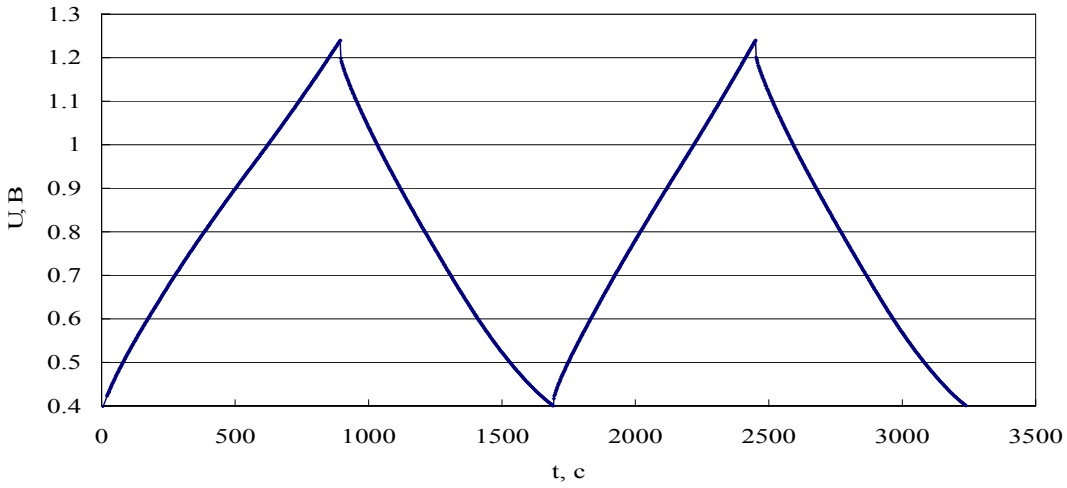


Рисунок 5.8. Катодно-анодні гальваностатичні цикли С<18-краун-ефір-6> на основі ФБВ в області потенціалів 0,4÷1,24 В

З цього можна зробити наступні висновки:

- високе значення еквівалентної псевдоємності в області потенціалів 0÷0,4 В власне і відповідає дугоподібним діаграмам Найквіста, наведеним на рисунку 5.4 і відноситься до фарадеєвського генерування енергії, про що свідчить характер гальваностатичних кривих, наведених на рисунку 5.7;
- при додатній поляризації С<18-краун-ефір-6> з інтервалу 0,4÷1,24 В (що не досягаються у симетричній комірці) величини ємності вказують на ємнісний характер накопичення енергії.

Таким чином, дана система за своєю суттю є функціонально-гібридною з потенціальними областями фарадеєвського генерування і нефарадеєвського накопичення енергії.

5.3. Зміна критичних параметрів розмежування ємнісного і псевдоємнісного механізмів накопичення енергії, викликана ступінню кавітандного гостьового навантаження та соно-інтеркаляційною модифікацією нанопористих біовуглецевих матеріалів

З метою встановлення впливу ступеня кавітандного гостьового навантаження на псевдоємнісне накопичення енергії використовувалися формувалися супрамолекулярні неорганічно/органічні ансамблі шляхом впровадження супрамолекулярних кавітандів 18-краун-ефіру-6, 12-краун-ефіру-4, чи гідрохінону впродовж 15 та 60 хвилин при кімнатній температурі у вакуумі (~ 10^{-2} мм. рт. ст.) після попередньої термовакуумної (130÷140^{0}С, 2 години) десорбції активованого вугілля.

В результаті впровадження супрамолекулярних рецепторів густини утворених супрамолекулярних ансамблів (СМА), визначені пікнометричним методом, суттєво відрізнялися від густин вихідного активованого вугілля. Видно, що густина СМА на основі ФБВ суттєво збільшується як для 18-краун-ефіру-6 (24 %), так і для гідрохінону (40%). Це свідчить про більш суттєвий виграш у вільній енергії Гіббса при сорбції гідрохінону порівняно з 18-краун-ефір-6. Причиною цього є, найімовірніше, є сильніше гідрофобне ентропійне зв’язування молекул гідрохінону вугільним рецептором.

Для вивчення пористої структури матеріалів використовували метод малокутового розсіяння рентгенівських променів. При цьому перед детектором встановлювали щілину шириною 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню $\Delta(2\theta) = 0{,}03^o$. Реєстрацію розсіяного випромінювання проводили в режимі сканування в кутовому інтервалі $0{,}25 - 4{,}00^o$ з кроком $0{,}05^o$; час експозиції - 100 с.

Аналіз отриманих кутових залежностей інтенсивності малокутового розсіяння було проведено з використанням інтегрального закону Порода, за яким

$Q = \int_0^\infty sI(s)ds$ - інтегральний інваріант Порода,

$K_p = lim\{s^3 I(s)\}$ при $s \to \infty$ - константа, пропорційна повній поверхні пор,

$S = \frac{\pi w}{\rho_m} \cdot \frac{K_p}{Q}$ - питома поверхня пор,

$w = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_x}$ - пористість, $R_p = \frac{3Q}{\pi K_p}$ - ефективний радіус пор.

ρ_m - насипна густина, ρ_x - структурна густина.

На основі аналізу кривих інтенсивності та використовуючи вище подані формули, нами отримані значення, що характеризують пористу структуру досліджуваних матеріалів. Ці дані подані у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Параметри пористої структури вихідних вуглецевих матеріалів та супрамолекулярних комплексів сформованих на їхній основі

Назва матеріалу	K_p, Å^{-3}	Q, Å^{-2}	ρ_m, г/см^3	ρ_x, г/см^3	w	R_p, Å	S, м^2/г
ФБВ	2,890	57,13	0,77	1,08	0,29	19	598
ФБВ<18-краун-6> (τ=15 хв.)	1,573	70,54	0,72	1,32	0,45	43	438
ФБВ<гідрохінон> (τ=15 хв.)	1,599	380,43	0,72	1,48	0,51	226	95
ДБВ	0,485	44,60	0,72	1,40	0,48	88	465
ДБВ<18-краун-6> (τ=15 хв.)	0,737	111,92	0,61	1,40	0,56	145	190
ДБВ<гідрохінон> (τ=15 хв.)	0,674	159,25	0,30	1,23	0,76	226	334
ДБВ<18-краун-6> (τ=60 хв.)	1,429	32,53	0,61	1,30	0,53	22	1200
ДБВ<12-краун-4> (τ=60 хв.)	1,781	32,90	0,60	1,30	0,54	18	1530

З таблиці видно, що зміна величини площі активної поверхні *S* поверхні суттєво залежить від тривалості просмоктування органічним контентом. Якщо при 15-хвилинному режимі спостерігаємо суттєве зменшення *S* незалежно від виду неорганічного рецептора і органічного рецептора, то при 60-хвилинному просоченні відбувається ріст площі поверхні.

Спершу розглянемо зміни в процесах накопичення енергії після 60-хвилинного просочування ДБВ 18-краун-ефіром-6 та 12-краун-ефіром-4. Дані гальваностатичних циклів "заряд-розряд" (рисунок 5.9) дають підстави

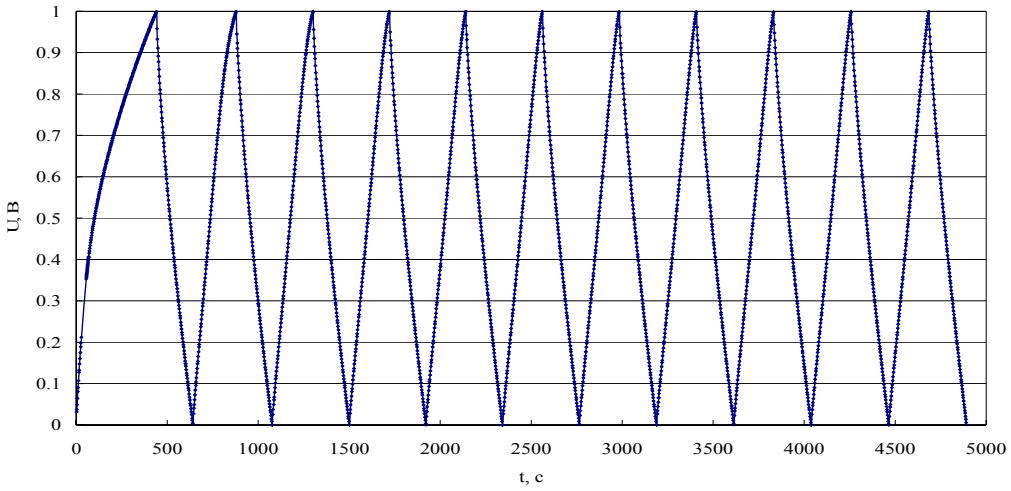


Рисунок 5.9. Гальваностатичні цикли "заряд-розряд" для супрамолекулярного ансамблю ДБВ <18-краун-ефір-6>

констатувати майже двократний ріст питомої ємності при відмінній кулонівській ефективності для ДБВ<18-краун-ефір-6>, що є суттєво вищим, ніж спостережуваний ріст площі активної поверхні (таблиця 5.1). Для ДБВ<12-краун-ефір-4>, незважаючи на практично однаковий (як для 18-краун-ефір-6) ріст *S*, збільшення питомої ємності несуттєве (10÷15%), що є на межі похибки експерименту. Вигляд циклічної вольт-амперограми, виміряної при швидкості розгортки потенціалу 0,01 В/с (рисунок 5.10) свідчить про добрий ємнісний механізм накопичення енергії. Аналогічний характер ЦВА притаманнй і для ДБВ<12-краун-ефір-4>.

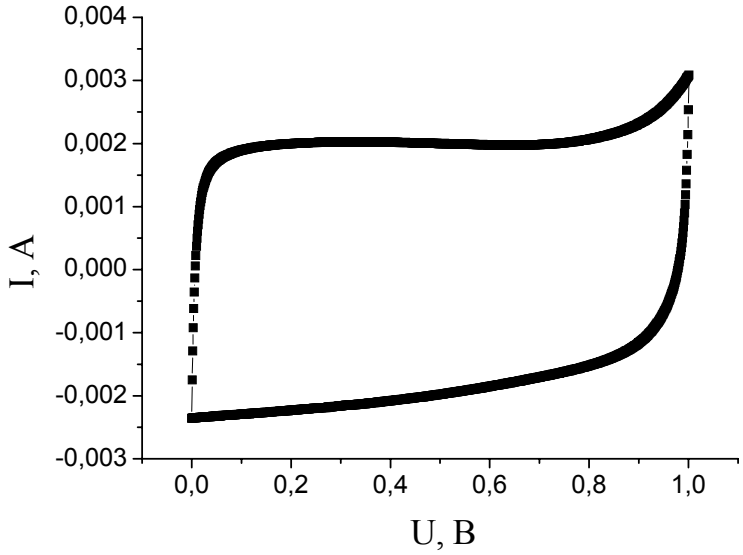


Рисунок 5.10. Циклічна вольт-амперограма для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<18-краун-ефір-6>

Беручи до уваги, що потенціал відкритого кола відносно хлор-срібного електроду порівняння складає -0,3 В для ДБВ<18-краун-ефір-6> і – 0,4 В для ДБВ<12-краун-ефір-4> інтервали сканування напруги для побудови вольт-фарадних характеристик складали віповідно -0,8÷+0,2 В та -0,9÷+0,1 В. Діаграми Найквіста в цих інтервалах мали вигляд, показаний на рисунках 5.11 а та 5.11 б.

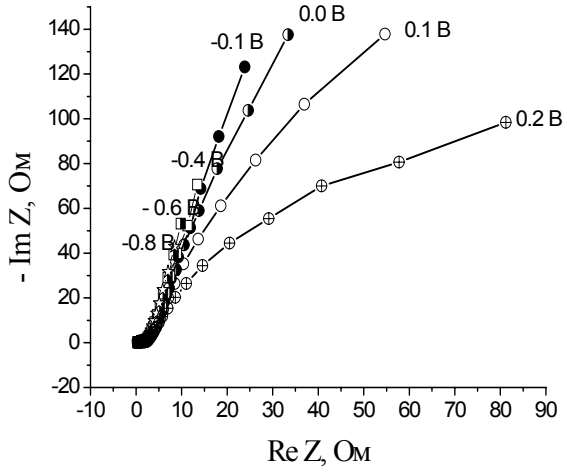


Рисунок 5.11а. Діаграми Найквіста для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<18-краун-ефір-6>

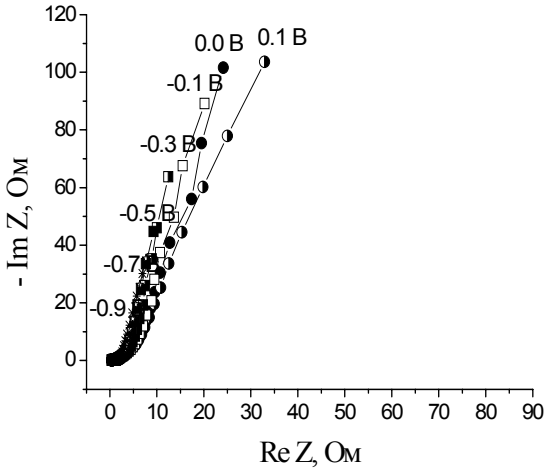


Рисунок 5.11б. Діаграми Найквіста для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<12-краун-ефір-4>

Комп’ютерна параметрична ідентифікація п’ятиланкової моделі де Леві дала наступні результати (рисунок 5.12).

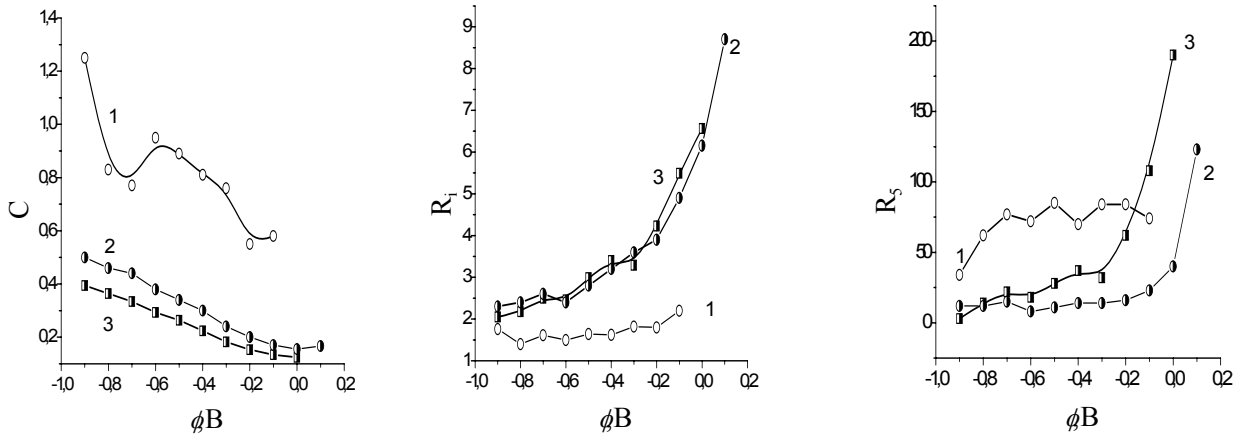


Рисунок 5.12. Параметри п’ятиланкової моделі де Леві для ДБВ (1), ДБВ<12-краун-ефір-4> (2), ДБВ<18-краун-ефір-6> (3)

Варто зазначити що на крайних межах катодних потенеціальних областей +0,1÷+0,2 В для ДБВ<18-краун-ефір-6> відповідні діаграми Найквіста моделюються схемами Рендлса-Ершлера як для фарадеєвських процесів. Для ДБВ<12-краун-ефір-4> цього не спостерігається: для +0,1 В процес характерний для нефарадеєвського механізму, що і слід очікувати, оскільки катіон калію не розпізнається <12-краун-ефір-4>.

Для іншого супрамолекулярного комплексу ДБВ<18-краун-ефір-6> в 30% розчині КОН з цинковим проти електродом значення питомої ємності склало ~ 13350 Ф/г, а в другій області 0,4÷1,24 В, відповідно 80 Ф/г)

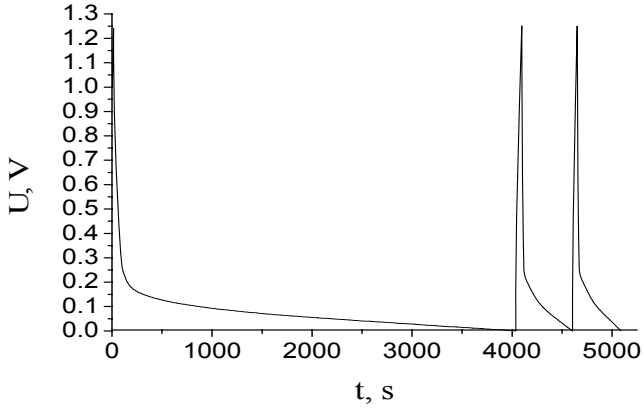


Рисунок 5.13. Катодно-анодні гальваностатичні цикли ДБВ<18- краун-ефір-6> в області потенціалів 0÷1,24 В

5.4. Вплив ультразвукового опромінення нанопористих біовуглецевих матеріалів на розблокування їх межі з електролітом щодо фарадеєвських процесів псевдоємнісного накопичення енергії

З метою дослідження впливу ультразвуку на накопичувальні властивості вуглецевих супрамолекулярних ансамблів конфігурації С<краун-ефіри>, досліджувані об'єкти опромінювалися за допомогою ультразвукового диспригатора на п'кераміці. Диспергуючим середовищем служила вода. В результаті загалом було встановлено, що після ультразвукової модифікації питома ємність ДБВ<12-краун-ефір-4> зросла більше як на 20%. Для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<18-краун-ефір-6> суттєвої зміни величини питомої ємності не зафіксовано. Аналіз циклічних вольтамперограм показує, що ультразвукоа модифікація спричиняє в першому випадку значний ріст редокс-процесів, в той час як для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<18-краун-ефір-6> вони є менш помітними (рисунки 5.14 а, б). Отже, молекулярне розпізнавання стабілізує систему щодо дії ультразвукового опромінення.

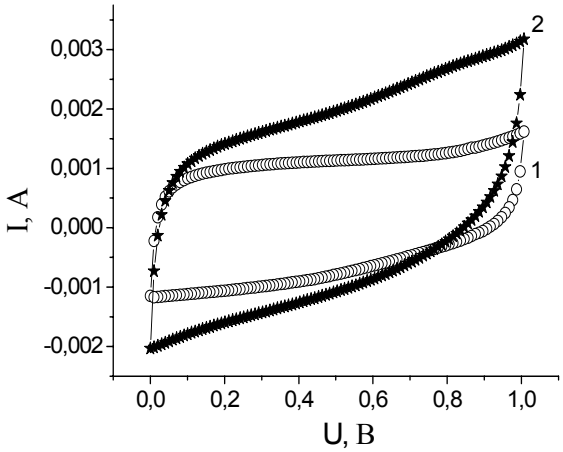


Рисунок 5.14 а. Циклічні вольт-амперограми для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<12-краун-ефір-4> до (1) та після (2) ультразвукової модифікації

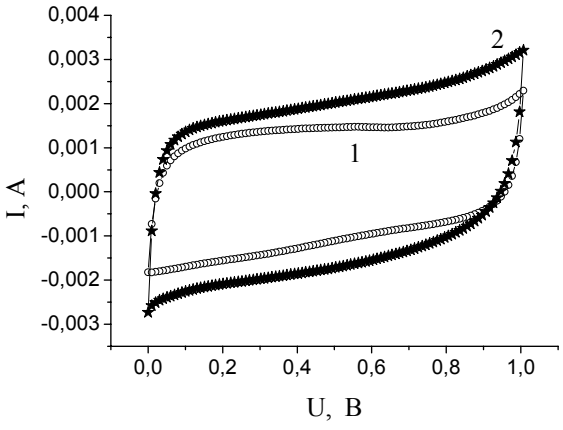


Рисунок 5.14 б. Циклічні вольт-амперограми для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<18-краун-ефір-6> до (1) та після (2) ультразвукової модифікації

Значні зміни, викликані ультазвуковим опроміненням, добре корелюють з відповідними змінами в імпедансних спектрах (рисунки 5.15 а, б).

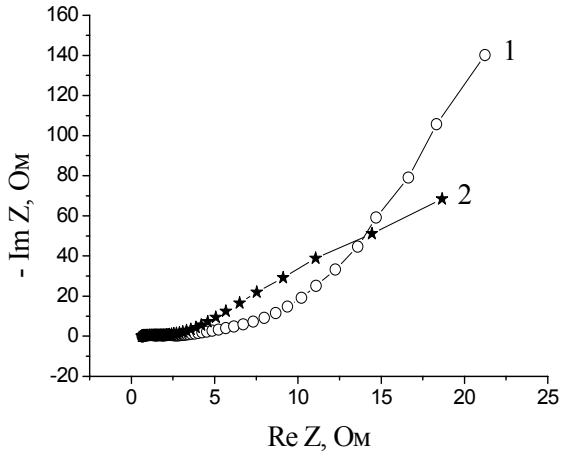


Рисунок 5.15 а. Діаграми Найквіста для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<12-краун-ефір-4> до (1) та після (2) ультразвукової модифікації

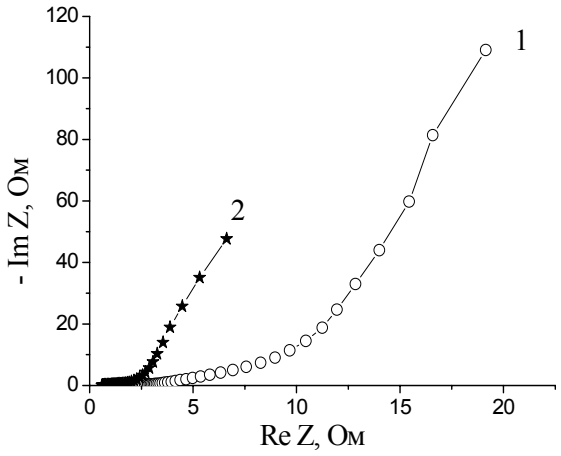


Рисунок 5.15 б. Діаграми Найквіста для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<18-краун-ефір-6> до (1) та після (2) ультразвукової модифікації

Як бачимо з останніх двох рисунків, в обидвох випадках ультразвукове опромінення призводить до явного позитивного результату – зменшення як активної, так і реактивної складової ємності, тобто послідовного еквівалентного опору.

Таким чином, враховуючи одночасне збільшення і питомої ємності, можемо констатувати, що ультразвукове опромінення супрамолекулярних ансамблів ДБВ<12-краун-ефір-4> та ДБВ<18-краун-ефір-6> забезпечує ріст питомої енергії та потужності в процесах зворотнього накопичення енергії.

Іншою важливою галуззю в цій галузі вивчення та застосування таких перспективних матеріалів як блакитний графіт, в якому вуглецеві шари чергуються з кислотою аніонів і молекул кислоти шарів. Спеціальні методи були використані для того, щоб виготовити ці матеріали. Ми вивчили синього графіту і отримані результати дозволили вважати його перспективним для використання в пристроях зберігання енергії. Особливо це було показано, що параметри такого матеріалу можуть бути поліпшені шляхом поєднання PbO-електроду з синім графітом.

Короткі висновки до п’ятого розділу

1. Встановлено суттєвий вплив електронної будови на псевдоємнісне накопичення заряду в ПЕШ і отримано математичне співвідношення для розрахунку енергії сольватації іона в інтеркалятивних порах активованого вуглецю а також виведено математичні співвідношення, які можуть слугувати критеріями утворення псевдо ємності.

2. За даними імпедансних вимірювань встановлено типові еквівалентні електричні схеми для блокуючого пористого електроду з робочими мезо- (d>19 Å), електролітичними мікропорами (4,4<d<19 Å), а також фарадеєвського пористого електрода з робочими мезо- , електролітичними мікро- і нанопорами (d<4,4 Å).

3. При анодній поляризації органічний рецептор 18-краун-ефір-6, впроваджений у активоване вугілля, зв’язує катіони калію, зменшуючи тим самим активну поверхню, а відповідно – і питому ємність.

4. У додатній області потенціалів він, за рахунок зв’язування з вуглецевою матрицею, розблоковує її щодо фарадеєвських процесів. Лімітуючим процесом у симетричній системі з електродами на основі С<18-краун-ефір-6> є процеси у від’ємній області потенціалів.

5. Заміна від’ємного карбонового електрода в комірці симетричної конфігурації на цинковий електрод призводить до розширення додатної області поляризації С<18-краун-ефір-6>, в результаті якого при потенціалах 0,4÷1,24 В спостерігається ємнісне накопичення енергії, а при нижчих потенціалах від 0,4 В реалізується фарадеєвське генерування енергії з еквівалентною псевдоємністю ~ 13350 Ф/г, якому відповідає дугоподібний характер діаграм Найквіста.

6. Після ультразвукового опромінення питома ємність для ДБВ<12-краун-ефір-4> збільшується більш ніж на 20%.

7. Ультразвукове опромінення супрамолекулярних ансамблів ДБВ<12 краун-ефір-4> і ДБВ<18-краун-ефіру-6> забезпечує збільшення і питомої енергії та потужності в зворотному процесі накопичення енергії.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Фізична природа впливу УЗО на процеси поляризації об'ємного заряду ПЕШ межі розділу нанопористого вуглецю з електролітом полягає у безпосередньому перерозподілі домішок та власних дефектів, а отже і модифікації домішкової енергетичної топології та впливі на перколяційну рухливість через модифікацію фрактальної структури.

2. Визначальним фактором для деблокування гельмгольцевої ємності може бути стала часу $R_{SC}C_{SC}$ - ланки ОПЗ (без росту густини станів на рівні Фермі). В цьому разі R_{SC} позначає той факт, що ефективне розблокування спостерігається тоді, коли час встановлення заряду на "обкладках" C_{SC} є більшим від періоду його коливань. Тобто, при деяких режимах УЗО ріст питомої ємності зумовлений збільшенням перколяційної рухливості для певної фрактальної будови.

3. Ni - інтеркаляційне модифікування протікає за механізмом коінтеркаляції $(HSO_4)^+$ та Ni^{2+}, призводячи до суттєвого росту питомої поверхні за рахунок зменшення розмірів графітових нанокластерів, як первинних часток фрактальних агрегатів. Разом з тим спостерігається сильне зростання концентрації вільних носіїв, яке за рахунок зменшення радіуса екранування Томаса-Фермі спричиняє ріст питомої ємності та зменшення послідовного опору.

4. Коінтеркаляція Fe^{2+} з $(HSO_4)^+$ як і у випадку Ni^{2+} суттєвим чином збільшує питому ємність за рахунок як зростання активної поверхні, так і сильного росту концентрації вільних носіїв, викликаного двічі іонізованим станом Fe^{2+}, локалізованих у субнанопорах та міжшарових просторах графітових нанокластерів. Відмінність впливу Er^{2+} від Fe^{2+} полягає хіба що у сильнішій модифікації фрактальної архітектури.

5. У від'ємній області поляризації довготривале докавітаційне УЗО (на відміну від кавітаційного) активованого вуглецю викликає псевдоємнісне накопичення енергії. У додатній області потенціалів докавітаційні режими забезпечують зростання потужності відповідних іоністорів. У обидвох

випадках фізичний механізм спостережуваних змін пов’язаний з рухом рівня Фермі у областях з більшою густиною станів.

6. Новий підхід до розблокування "ідеально" поляризовуваної межі поділу нанопористого вуглецю з електролітами полягає не у підборі параметрів фаз і величин прикладених потенціалі, а у модифікації енергетичного спектру шляхом ієрархіризації його структури. В результаті забезпечується функціональна гібридність: в інтервалі потенціалів 0÷0,4 В реалізовується псевдоємнісний механізм накопичення енергії з питою псевдоємністю ~ 13350 Ф/г, а при 0,4÷1,2 В - ємнісний механізм (~ 80 Ф/г). УЗО призводить до росту струмів обміну на міжфазній межі супрамолекулярних ансамблів і до 20% росту густини накопиченого заряду.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Inagaki M. Structure and texture of carbon materials/ in: Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.); — Boca Raton-London-New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2010. – 532 p.

2. Pandolfo A.G. Carbon properties and their role in supercapacitors/ A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp// Journal of Power Sources. – 2006. – **157**. – P. 11-27.

3. Ahmadpour A. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation/ A. Ahmadpour, D.D. Do// Carbon. – 1996. – **34**. – P. 471-479.

4. Wang H. Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes/ H. Wang, Y. Zhong, Q. Li, J. Yang, Q. Dai// Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – **69**. – P. 2420-2425.

5. Puziy A.M. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air/ A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón// Carbon. – 2003. – **41**. – P. 1181-1191.

6. Conway B. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications/ B. Conway; — N.Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishing, 1999. – 698 p.

7. Qu D. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors/ D. Qu, H. Shi// Journal of Power Sources. – 1998. – **74**. – P. 99-107.

8. Frackowiak E. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors/ E. Frackowiak, F. Béguin// Carbon. – 2001. – **39**. – P. 937-950.

9. Shi H. Activated carbons and double layer capacitance/ H. Shi// Electrochimica Acta. – 1996. – **41**. – P. 1633-1639.

10. Weng T.-C. Characterization of High Porosity Carbon Electrodes Derived from Mesophase Pitch for Electric Double-Layer Capacitors/ T.-C. Weng, H. Teng// Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – **148**. – P. A368-A371.

11. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов/ М.Р. Тарасевич; — Москва: Наука, 1984. – 253 с.

12. Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Applications/ H.O. Pierson; — New Jersey: Park Ridge, 1994. – 417 p.

13. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость/ М.М. Дубинин; — Москва: Наука, 1976. – 360 с.

14. Conway B.E. Kinetic and ohmic polarization limitations to supercapacitor power output and performance// Proc. Third international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA).- 1993. - 28 p.

15. Conway B.E. Some basic electrochemical principles involved in supercapacitor operation and development// Proc. 4 -th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA). - 1994. - 26 p.

16. Little A.D. Overview of electrochemical capacitors: comparison with batteries// Proc. 4-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA). - 1994. - 32 p.

17 Endo M. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons/ M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii// Carbon Science. – 2001. – **1**. – P. 117-128.

18. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты/ Ю.Я. Гуревич; — Москва: Наука, 1986. – 174 с.

19. Randin J.-P. Differential Capacitance Study of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite Electrodes/ J.-P. Randin, E. Yeager// Journal of The Electrochemical Society. – 1971. – **118**. – P. 711-714.

20. Randin J.-P. Differential Capacitance Study on the Basal Plane of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite/ J.-P. Randin, E. Yeager// Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1972. – **36**. – P. 257-276.

21. Gerischer H. Density of the Electronic States of Graphite: Derivation from Differential Capacitance Measurements/ H. Gerischer, R. McIntyre, D. Scherson, W. Storck// The Journal of Physical Chemistry. – 1987. – **91**. – P. 1930-1935.

22. Tatar R.C. Electronic properties of graphite: A unified theoretical study/ R.C. Tatar, S. Rabii// Physical Review B. – 1982. – **25**. – P. 4126-4141.

23. Nakamura M. Influence of physical properties of activated carbons on characteristics of electric double-layer capacitors/ M. Nakamura, M. Nakanishi, K. Yamamoto// Journal of Power Sources. – 1996. – **60**. – P. 225-231.

24. A.G. Pandolfo, A.M. Vasallo, G.L. Paul, Proceedings of The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Florida Educational Seminar, December 1997.

25. Kötz R. Principles and applications of electrochemical capacitors/ R. Kötz, M. Carlen// Electrochimica Acta. – 2000. – **45**. – P. 2483-2498.

26. Barbieri O. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors/ O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz// Carbon. – 2005. – **43**. – P. 1303-1310.

27. Chmiola J. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer/ J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna// Science. – 2006. – **313**. – P. 1760-1763.

28. Компан М.Е. Предельные емкостные параметры графеновых электродов суперконденсаторов. Квантовые ограничения/ М.Е. Компан, В.Г. Малышкин// Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. –№8. – С. 1-8.

29. Xia J. Measurement of the quantum capacitance of graphene/ J. Xia, F. Chen, J. Li, N. Tao/ Nature Nanotechnology. – 2009. – **4**. – P. 505-509.

30. Hahn M. Interfacial Capacitance and Electronic Conductance of Activated Carbon Double-Layer Electrodes/ M. Hahn, M. Baertschi, O. Barbieri, J.-C. Sauter, R. Kötz, R. Gallay// Electrochemical and Solid-State Letters. – 2004. – **7(2)**. – P. A33-A36.

31. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах/ Н. Мотт, Э. Девис; — Москва: Мир, 1982. – Т.2. – 658 с.

32. Kötz R., Hahn M., Barbieri O., Sauter J.-C., Gallay R. The electronic side of the double-layer: Impact on diagnostics and improvement of carbon double layer

electrodes// Proceedings of the 13th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices, Deerfield Beach, USA, 2003, p.12.

33. Беушев А.А. Влияние расхода воздуха и концентрации фосфорной кислоты на выход и свойства активированных углей, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза/ А.А. Беушев, Д.Ф. Карчевский, Ю.А. Матвеев// Ползуновский вестник. – 2006. – № 2. – С. 249-251.

34. Клименко Н.А. Влияние различных режимов окисления на изменение структурных характеристик активного угля/ Н.А. Клименко, Л.А. Савчина, И.П. Козятник, М.Л. Малышева, Т.В. Полякова// Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 5. – С. 478-489.

35. Hu C.-C. The capacitive characteristics of supercapacitors consisting of activated carbon fabric–polyaniline composites in $NaNO_3$/ C.-C. Hu, W.-Y. Li, J.-Y. Lin// Journal of Power Sources. – 2004. – **137**. – P. 152-157.

36. Wu F.-C. Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors/ F.-C. Wu, R.-L. Tseng, C.-C. Hu, C.-C. Wang// Journal of Power Sources. – 2005. – **144**. – P. 302-309.

37. Kierzek K. Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation/ K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski// Electrochimica Acta. – 2004. – **49**. – P. 515-523.

38. Momma T. Electrochemical modification of active carbon fiber electrode and its application to double-layer capacitor/ T. Momma, X. Liu, T. Osaka, Y. Ushio, Y. Sawada// Journal of Power Sources. – 1996. – **60**. – P. 249-253.

39. Боровер Г.Ю. Влияние электрохимической обработки на структуру и свойства поверхности угля СИТ-1/ Г.Ю. Боровер, М.М. Гольдин, Е.И. Школьников, Г.В. Бойкова, В.А. Богдановская// Электрохимия. – 1989. – Т. 25, – №4. – С. 565-569.

40. Marsh H. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide/ H. Marsh, D.S. Yan, T.M. O'Grady, A. Wennerberg// Carbon. – 1984. – **22**. – P. 603-611.

41 Yoon S.-H. KOH activation of carbon nanofiber/ S.-H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida// Carbon. – 2004. – **42**. – P. 1723-1729.

42. Shen Z. Preparation of activated mesocarbon microbeads with high mesopore content/ Z. Shen, R. Xue// Fuel Processing Technology. – 2003. – **84**. – P. 95-103.

43. Мерена Р.І. Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою/ Р.І. Мерена, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.П. Лісовський, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук// Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 836-839.

44 Хайбуллин И.Б. Импульсный отжиг полупроводников. Состояние проблемы и нерешенные вопросы. Обзор/ И.Б. Хайбуллин, Л.С. Смирнов// Физика и техника полупроводников. – 1985. – Т. 19, – № 4. – С. 569-591.

45. Мирзоев Ф.К. Лазерное управление процессами в твердом теле/ Ф.К. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин// Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166, № 1. – С. 3-32.

46. Беркещук М.В. Перераспределение примесей в активированном углероде, обусловленное лазерным воздействием/ М.В. Беркещук, И.М. Будзуляк, Я.Т. Соловко, Д.И. Попович// Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 6, № 2. – С. 92-96.

47. Немошкаленко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов/ В.В. Немошкаленко; — Київ: Наукова думка, 1972. – 320 с.

48. Лісовський Р.П. Властивості суперконденсаторів на основі активованого вуглецю, інжектованого хромом/ Р.П. Лісовський, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.І. Мерена, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук// Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 833-835.

49. Григорчак І.І. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій/ І.І. Григорчак// Фізика і хімія твердого тіла. – 2002.– Т. 3.– № 14. – С. 7-25.

50. Григорчак И.И. Редокс-процессы и псевдоемкость конденсаторов в свете интеркаляционных нанотехнологий// Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 770-773.

51. Jow T.R., Zleng J.P. Electrochemical capacitor based on amorphous rutenium oxide// Proc. 4-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA). - 1994. – 8 p.

52. Ross D., Meyer S., Nguen T.H. High energy and power density ultracapacitor using composite RuO_2/Carbon Fiber// Proc. 10-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA). - 2000. – 4 p.

53. Takasu Y., Sugimoto W., Ohnuma T., Murokami Y. Attempts to prepare oxide electrodes for electrochemical capacitors// Proc. 10-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA). - 2000. – 12 p.

54. Пат. 312172 Республіки Польща, МКИ H 01 M 10/00. Akumulator litowy i sposob jego wytvorzania/ Z.D. Kowaliuk, I.I. Grigorczak, A.W. Zaslonkin, P.I. Sawicki, I.W. Mintianski (Україна), Українсько – Польське ТОВ Bukra. - № 312172, Заявлено 05. 01. 96, Опубл. 25.07.97, Бюл. №14 (614). – 6 с.

55. González A. Interfacial Review on supercapacitors: Technologies and materials/ A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk// Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – **58**. – P. 1189-1206.

56. Christinelli W.A. A new generation of electrochemical supercapacitors based on layerby-layer polymer films/ W.A. Christinelli, R. Gonçalves, E.C. Pereira// Journal of Power Sources. – 2016. – **303**. – P. 73-80.

57. Mastragostino M. Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors/ M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi// Solid State Ionics. – 2002. – **148**. – P. 493-498.

58. Ryu K.S. Redox supercapacitor using polyaniline doped with Li salt as electrode/ K.S. Ryu, K.M. Kim, Y.J. Park, N.-G. Park, M.G. Kang, S.H. Chang// Solid State Ionics. – 2002. – **152-153**. – P. 861-866.

59. Zhan L. PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system/ L. Zhan, Z. Song, J. Zhang, J. Tang, H. Zhan, Y. Zhou, C. Zhan// Electrochimica Acta. – 2008. – **53**. – P. 8319-8323.

60. Wilamowska M. Hybrid electrodes composed of electroactive polymer and metal hexacyanoferrates in aprotic electrolytes/ M. Wilamowska, A. Lisowska-Oleksiak// Journal of Power Sources. – 2009. – **194**. – P. 112-117.

61. Zheng L. The preparation and performance of calcium carbide-derived carbon/polyaniline composite electrode material for supercapacitors/ L. Zheng, Y. Wang, X. Wang, N. Li, H. An, H. Chen, J. Guo// Journal of Power Sources. – 2010. – **195**. – P. 1747-1752.

62. Swiatkowski A. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions/ A. Swiatkowski, M. Pakula, S. Biniak, M. Walczyk// Carbon. – 2004. – **42**. – P. 3057-3069.

63. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers/ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller// Journal of the American Chemical Society. – 1938. – **60**. – P. 309-319.

64. Джейкобс П. Поверхность твердых тел/ П. Джейкобс, Ф. Томпкинс // Химия твердого состояния. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1961. – С. 125−166.

65. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость/ С. Грег, К. Синг; – Москва.: Мир, 1984. – 310 с.

66. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов/ А.П. Карнаухов; – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1999. – 470 с.

67. Дубинин М.М. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей/ М.М. Дубинин, Л.В. Радушкевич // Доклады АН СССР. – 1947. – Т. 55, – № 4. – С. 331−334.

68. Evans R. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores/ R. Evans, U.M.B. Marconi, P. Tarazona// Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics. – 1986. – **82**, – P. 1763-1787.

69. Barrett E.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms/ E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda// Journal of the American Chemical Society. – 1951. – **73**. – P. 373-380.

70. Lundquist E. Engineered carbons for ultracapacitor applications/ E. Lundquist, G. Parker, Jr. Rohm// Proceedings of The 14-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida (USA). – 2004. – Vol. 14. – P. 69-83.

71. de Boer J.H The t-curve of multimolecular N_2-adsorption/ J.H de Boer, B.C .Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga// Journal of Colloid and Interface Science. – 1966. – **21**. – P. 405-414.

72. Venhryn B.Ya. Porous structure of carbon-based materials studied by means of X-ray small angle scattering method/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, R.Ya. Shvets// Optica Applicata. – 2008. – **38**. – P. 119-125.

73. Свергун Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние/ Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин; — Москва: Наука, 1986. – 280 с.

74. Porod G. X-ray low angle scattering of dense colloid systems. Part I./ G. Porod// Kolloid-Zeitschrift. – 1951. – **124**. – P. 83-114.

75. Стойнов З.Б. Электрохимический импеданс/ З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин; — Москва: Наука, 1991. – 336 с.

76. Григорчак І.І. Імпедансна спектроскопія: навчальний посібник/ І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок; — Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2011. – 352 с.

77. Першина К.Д. Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів: навчальний посібник/ К.Д. Першина, К.О. Каздобін; — Київ: Освіта України, 2012. – 224 с.

78 Будников Г.К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине/ Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин, В.Н. Майстренко; — Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 416 с.

79 Шольц Ф. Электроаналитические методы: теория и практика/ Ф Шольц; – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2006. -326 с.

80 Белоусов О.В. Оценка удельной поверхности порошков палладия методом циклической вольтамперометрии/ О.В. Белоусов, Р.В. Борисов, В.А. Парфёнов, Ю.В. Салтыков// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2008. – **2**. – P. 206-211.

81. Malmberg H. Nanoscientific investigations of electrode materials for supercapacitors/ H. Malmberg// Doctoral Thesis Stockholm, Sweden 2007. - 86 p.

82. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра/ Г Вертхейм; – Москва: Мир, 1966. - 172 с.

83. Гонзер У. Мессбауэровская спектроскопия. Необычные применения метода/ У. Гонзера (под ред.) – Москва: Мир, 1984. – 242 с.

84. Белозерский Г.Н. Мессбауэровская спектропия как метод исследования поверхности/ Г.Н. Белозерский – Москва: Энергоиздат, 1990. – 352 с.

85. Гольданский В.И. Химические применения мессбауэровской спектропии/ В.И. Гольданского (под ред.); – Москва: Мир, 1970. –502 с.

86 Серегин П.П. Физические основы мессбауэровской спектроскопии: учебное пособие/ П.П.Серегин. – Санкт-Петербург: Изд. СПбГПТУ, 2002. 169 с.

87. Мессбауэровский спектрометр MS-1104Em. Руководство по эксплуатации (РТЦК 350000.000 РЭ). Ростов-на-Дону: Научно-

исследовательский институт физики Южного федерального университета – 2007. – 32 с.

88. Програма Univem MS (версия 2.07). Инструкция пользователя. – Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета – 2007. – 32с.

89. Ferrari A.C. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon/ A.C. Ferrari, J. Robertson// Physical Review B. – 2001. – **64**. – P. 075414.

90. Ferrari A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon/ A.C. Ferrari, J. Robertson// Physical Review B. – 2000. – **61**. – P. 14095-14107.

91. Arenal R. Clustering of aromatic rings in near-frictionless hydrogenated amorphous carbon films probed using multiwavelength Raman spectroscopy/ R. Arenal, A.C.Y. Liu// Applied Physics Letter. – 2007. – **91**. – P. 211903.

92. Fuertes A.B. Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons/ A.B. Fuertes, F. Pico, J.M. Rojo// Journal of Power Sources. – 2004. – **133**. – P. 329-336.

93. Verbrugge M.W. Activated-carbon electric-double-layer capacitors: electrochemical characterization and adaptive algorithm implementation/ M.W. Verbrugge, P. Liu, S. Soukiazian// Journal of Power Sources. – 2005. – **141**. – P. 369-385.

94. Prasad K.R. Electrochemical Studies of Polyaniline in a Gel Polymer Electrolyte. High Energy and High Power Characteristics of a Solid-State Redox Supercapacitor/ K.R. Prasad, N. Munichandraiah// Electrochemical and Solid-State Letters. – 2002. – **5**. – P. A271-A274.

95. A. Malinauskas, J. Malinauskiene, A. Ramanavicius, Conducting polymer-based nanostructurized materials: electrochemical aspects, Nanotechnology 16 (2005) R51-R62.

96. Nishino A. Planar capacitors with electrical double layer with polarizable electrodes made of activated carbon fiber/ A. Nishino, A. Yoshida, I. Tanahashi,

I. Tajima, M. Yamashita, T. Muranada, H.Yoneda// National Technical Report. – 1985. – **31**. – P. 318-330.

97. Yoon S. Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon/ S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, S.M. Oh// Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – **147**. – P. 2507-2512.

98. Венгрин Б.Я. Пориста структура, розмірні ефекти та асиметрія катодно-анодної поляризації вуглецевих матеріалів у конденсаторах з подвійним електричним шаром/ Б.Я. Венгрин, Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, І.М. Бордун// Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія "Електроніка". – 2004. – № 513. – С. 8-15.

99. Бахматюк Б.П. Вплив морфології електрода на параметри подвійного електричного шару/ Б.П. Бахматюк, Б.Я. Венгрин, Р.Я. Швець// Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія "Електроніка". – 2006. – № 558. – С. 29-35.

100. Bakhmatyuk B.P. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors/ B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov// Journal of Power Sources. – 2008. – **180**. – P. 890-895.

101. Патент № 77786, UA, МПК (2006) H01G 2/00, H01G 9/00. Молекулярний накопичувач енергії та спосіб виготовлення електродів для нього/ Венгрин Б.Я., Григорчак І.І., Понеділок Г.В., Рудавський Ю.К., Сіверс В.М., Швець Р.Я. Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 01.11.2004; Опубл. 15.01.2007, Бюл. №1.

102. Патент № 103835, UA, МПК (2013.01) H01G 2/00, C01B 31/08 (2006.01). Спосіб одержання електродів з активованого вугілля для накопичувача енергії/ Венгрин Б.Я., Григорчак І.І., Понеділок Г.В., Типіло І.В. (Україна). Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 25.06.2012; Опубл. 25.11.2013, Бюл. №22/2013.

103. Бахматюк Б.П. Вплив хімічної обробки активованого вугілля на ємність конденсатора з подвійним електричним шаром/ Б.П. Бахматюк,

І.І. Григорчак, Б.Я. Венгрин, Р.І. Мерена, Р.Я. Швець// Third International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". Proceedings, Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 06-10 September 2006, – P. 148-150.

104. Венгрин Б.Я. Активаційна модифікація нанопористих вуглецевих матеріалів та її вплив на параметри суперконденсаторів/ Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок// Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". Збірник наукових праць. м. Харків, 10-12 жовтня 2007, – С. 81-83.

105. Venhryn B.Ya. Changes in the fractal and electronic structures of activated carbons produced by ultrasonic radiation and the effect on their performance in supercapacitors/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, Z.A. Stotsko, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, V.V. Strelchuk, S.I. Budzulyak, G.I. Dovbeshko, O.M. Fesenko// Archives of Materials Science and Engineering. – 2012. – **57**. – P. 28-37.

106. Venhryn B.Ya. The effect of ultrasonic and HNO_3 treatment of activated carbon from fruit stones on capacitive and pseudocapacitive energy storage in electrochemical supercapacitors/ B.Ya. Venhryn, Z.A. Stotsko, I.I. Grygorchak, B.P. Bakhmatyuk, S.I. Mudry// Ultrasonic Sonochemistry. – 2013. – **20**. – P. 1302-1307.

107. Venhryn B.Ya. Effect of Ultrasonic Treatment of Activated Carbon on Capacitive and Pseudocapacitive Energy Storage in Electrochemical Supercapacitors/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, Z.A. Stotsko, B.P. Bakhmatyuk, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2013. – **60**. – P. 59-65.

108. Венгрин Б.Я. Релаксація поляризації подвійного електричного шару в порах різного діаметру: теорія та експеримент/ Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, М.М. Міцов// Міжнародна науково – практична конференція "Структурна релаксація у твердих тілах". Матеріали конференції, м. Вінниця, Україна, 23-25 травня 2006, – С. 81-83.

109. Bakhmatyuk B.P. The contribution of intercalation pseudocapacity into total capacity of electrical double – layer capacitors on the base of nanoporous carbon/ B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, I.M. Budzuliak, S.I. Mudry// 3rd Workshop on Functional Materials. Abstract Book, Athens, Greece, 17-23 September 2006, – P. L-10.

110. Венгрин Б.Я. Вплив ультразвукового опромінення на параметри подвійного електричного шару межі розділу електроліту з нанопористими блокуючими електродами/ Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок, І.В. Типіло// Fourth International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". Proceedings, Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 01-05 June 2008, – P. 64-66.

111. Venhryn B.Ya. Physical- Chemical Features of Ultrasonic Modification of Porous and Electronic Structures of Carbon Materials/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, I.V. Typilo// International Workshop on Functional and Nanostructured Materials. Abstract Book. Lviv, Ukraine, 31 August - 06 September 2008, – P. 72-73.

112. Venhryn B.Ya. Ultrasonic influence on porous structure of carbon/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry// Ninth Seminar on Porous Glasses and Special Glasses. Proceedings. Wroclaw – Sklarska Poremba, Poland, 1-5 September 2009, – P. 33.

113. Агранат Б.А. Основы физики и техники ультразвука/ Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский, Г.И. Эскин; — Москва: Высшая школа, 1987. – 352 с.

114. Островский И.В. Стимулированное ультразвуком низкотемпературное перераспределение примесей в кремнии/ И.В. Островский, А.Б. Надточий, А.А. Подолян// ФТП. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 389-391.

115. Золотухин И.В. Твердотельные фрактальные структуры/ И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, В.И. Логинова// Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология”. – 2005. – № **9(29)**. – С. 56-66.

116. de Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions/ R. de Levie// Electrochimica Acta. – 1963. – **8**. – P. 751-780.

117. H. Gerischer, An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level, The Journal of Physical Chemistry 89 (1985) 4249-4251.

118. Raistrick I.D. Impedance studies of porous electrodes/ I.D. Raistrick// Electrochimica Acta. – 1990. – **35**. – P. 1579-1586.

119. Kim J. Direct synthesis of uniform mesoporous carbons from the carbonization of as-synthesized silica/triblock copolymer nanocomposites/ J. Kim, J. Lee, T. Hyeon// Carbon. – 2004. – **42**. – P. 2711-2719.

120. Fuertes A.B. Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates/ A.B. Fuertes, S. Alvarez// Carbon. – 2004. – **42**. – P. 3049-3055.

121. Robertson J. Hard amorphous (diamond-like) carbons/ J. Robertson// Progress in Solid State Chemistry. – 1991. – **21**. – P. 199-333.

122. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon/ J. Robertson// Materials Science and Engineering R. – 2002. – **37**. – P. 129-281.

123. Ravagnan L. Cluster-Beam Deposition and in situ Characterization of Carbyne-Rich Carbon Films/ L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A.L. Bassi, C.E. Bottani// Physical Review Letters. – 2002. – **89**. – P. 285506.

124. Armandi M. Nanoporous carbon materials obtained by sucrose carbonization in the presence of KOH/ M. Armandi, B. Bonelli, F. Geobaldo, E. Garrone// Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – **132**. – P. 414-420.

125. Dovbeshko G.I. Vibrational Spectra of Carbonaceous Materials: A SEIRA Spectroscopy versus FTIR and Raman/ G.I. Dovbeshko, O.P. Gnatyuk, A.N. Nazarova, Yu.I. Sementsov, E.D. Obraztsova// Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2005. – **13**. – P. 393-400.

126. Григорчак І.І. До питання про природу та механізми процесу інтеркалювання/ І.І. Григорчак// Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 3. – С. 458-461.

127. Григорчак І.І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи/ І.І. Григорчак// Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 1. – С. 7-55.

128. Горбатюк В.І. Термодинамічні властивості інтеркаляційних систем в формалізмі середнього поля/ В.І. Горбатюк, М.М. Міцов, Б.Я. Венгрин// VI міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". Тези доповідей. м. Дрогобич, Україна, 23-26 вересня 2008, – С. 67-68.

129. Bakhmatyuk B.P. Intercalation pseudo-capacitance in carbon systems of energy storage/ B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, S.I. Mudry// Reviews on Advanced Materials Science. – 2007. – **14**. – P. 151-156.

130. Venhryn B.Ya. Improvement of Supercapacitor Parameters by Nickel Ion Intercalation into Activated Carbon/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry// Materials Science-Poland. – 2013. – **31**. – P. 126-132.

131. Venhryn B.Ya. Fe^{2+}- and Er^{2+}-intercalative Modification of Fractal and Electron Structure of Activated Carbon and Its Influence on Supercapacitor Parameters/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, V.V. Strelchuk, S.I. Budzulyak, G.I. Dovbeshko, O.M. Fesenko// Materials Science-Poland. – 2014. – **32**. – P. 272-280.

132. Венгрин Б.Я. Мезоскопічні ефекти в інтеркаляційних процесах на напівпровідникових і діелектричних матеріалах/ Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, М.М. Міцов, А.Ю. Підлужна// V міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". Тези доповідей. м. Дрогобич, Україна, 27-30 червня 2005, – С. 35.

133. Venhryn B.Ya. Physical-chemical features of intercalation modification of porous and electronic structures of carbon materials/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, I.V. Typilo// Міжнародна наукова конференція "Фізико-

хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". Збірник наукових праць. м Харків, Україна, 8-10 жовтня 2008, – С. 54-55.

134. Venhryn B.Ya. Influence of Ni-intercalative Modification of Nanoporous Carbon on Structure and Properties of Electric Double-layer at Boundary with Electrolyte/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter. Proceedings. Sulmona – L'Aquila, Italy, 27-30 September, 2009, – P. 282.

135. Venhryn B.Ya. Change of fractal structure in of actively carbonized charcoal after intercalative modification with 3d-elements/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Seminar Program & Book of Abstracts. Lviv, Ukraine, 6-9 June 2010, – P. 86.

136. Кютт Р.Н. Исследование структуры нанопористого углерода, полученного из поликристаллических карбидных материалов, методом малоуглового рентгеновского рассеяния/ Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский// ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 8. – С. 1484-1488.

137. Xing W. Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes/ W. Xing, C.C. Huang, S.P. Zhuo, X. Yuan, G.Q. Wang, D. Hulicova-Jurcakova, Z.F. Yan, G.Q. Lu// Carbon. – 2009. – **47**. – P. 1715-1722.

138. Pasquier A.D. Characteristics and performance of 500 F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes/ A.D. Pasquier, I. Plitz, J. Gural, S. Menocal, G. Amatucci// Journal of Power Sources. – 2003. – **113**. – P. 62-71.

139. Мандзюк В.І. Властивості суперконденсаторів на основі активованого вуглецю, інжектованого хромом/ В.І. Мандзюк, Ю.О. Кулик, Н.І. Нагірна, І.П. Яремій// Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 616-624.

140. Будзуляк І.М. Дослідження впливу інжекції калію на властивості активованого вуглецю/ І.М. Будзуляк, З.Д. Ковалюк, В.Б. Орлецький//

Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2001. № 102. – С. 76-77.

141. Беркещук М.В. Термохемічна і лазерна модифікація нанопористого вуглецю для електродів електрохемічних конденсаторів/ Беркещук М.В., Будзуляк І.М., Лісовський Р.П., Мерена Р.І.// Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т. 4, № 2. – С.561-568.

142. Bakhmatyuk B.P. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices/ B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, Yu.O. Kulyk// Electrochimica Acta. – 2007. – **52**. – P. 6604-6610.

143. Yong-Hee Lee, Jong-Gil Oh, Hyung-Suk Oh, Hansung Kim, Novel method for the preparation of carbon supported nano-sized amorphous ruthenium oxides for supercapacitors, Electrochemistry Communications 10 (2008) 1035-1037.

144. Остафійчук Б.К. Вплив лазерного опромінення на електрохімічні властивості активованого вуглецевого матеріалу, легованого Mn/ Б.К. Остафійчук, М.В. Беркещук, І.І. Будзуляк, О.Д. Магомета// Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 1. – С. 64-71.

145. Xing W. Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes/ W. Xing, C.C. Huang, S.P. Zhuo, X. Yuan, G.Q. Wang, D. Hulicova-Jurcakova, Z.F. Yan, G.Q. Lu// Carbon. – 2009. – **47**. – P. 1715-1722.

146. Коровин Н.В. Химические источники тока/ Н.В. Коровин, А.М. Скундин (под. ред.) – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 2003. -740 с.

147. Lang N.D. Theory of Metal Surface: Charge Density and Surface Energy/ N.D. Lang, W. Kohn// Physical Review B. – 1970. – **1**. – P. 4555-4568.

148. Anderson P.W. Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors/ P.W. Anderson// Physical Review Letters. – 1975. – **34**. – P. 953-955.

149. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы/ Ж.-М. Лен – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1998. -334 с.

150. Венгрин Б.Я. Процеси анодної і катодної поляризації супрамолекулярного ієрархічного ансамблю С<18-Краун-ефір-6> та параметри іоністорів на його основі/ Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, О.В. Балабан// Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – № 2. – С. 504-507.

151. Venhryn B.Ya. Supramolecular complexes C<18-crown-ether-6> and their application in devices for energy generation, storage and transformation/ B.Ya. Venhryn, Z.A. Stotsko, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, O.V. Balaban// Archives of Materials Science and Engineering. – 2011. – **52**. – P. 18-22.

152. Stotsko Z.A. New trends in nanoscale compounds for energy storage/ Z.A. Stotsko, B.Ya. Venhryn// Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2012. – **54**. – P. 227-232.

153. Venhryn B.Ya. Carbon-supramolecular ansambles for capacitive accumulation and faraday generation of energy/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, O.V. Balaban// XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials. Vol 1. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 16-21 May 2011, – P. 221.

154. Stotsko Z.A. New trends in nanoscale compounds for energy storage/ Z.A. Stotsko, B.Ya. Venhryn// The Twentieth International Scientific Conference on "Achievements in Mechanical and Materials Engineering". Programme and Proceedings. Gliwice-Kolobrzeg, Poland, 9-12 September 2012, – P. 120.

155. Grygorchak I.I. Functional properties of supramolecular complexes/ I.I. Grygorchak, B.Ya. Venhryn, O.V. Balaban, D.R. Verkhola// VI Міжнародна наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем", присвячена 80-річчю від дня народження професора Ярослава Дутчака. Матеріали конференції. Львів, Україна, 14 – 16 жовтня 2013, – С. 163.

Додаток А.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Венгрин Б.Я.** Пориста структура, розмірні ефекти та асиметрія катодно-анодної поляризації вуглецевих матеріалів у конденсаторах з подвійним електричним шаром/ **Б.Я. Венгрин**, Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, І.М. Бордун// Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія "Електроніка". – 2004. – № 513. – С. 8-15.

2. Бахматюк Б.П. Вплив морфології електрода на параметри подвійного електричного шару/ Б.П. Бахматюк, **Б.Я. Венгрин**, Р.Я. Швець// Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія "Електроніка". – 2006. – № 558. – С. 29-35.

3. **Венгрин Б.Я.** Процеси анодної і катодної поляризації супрамолекулярного ієрархічного ансамблю С<18-Краун-ефір-6> та параметри іоністорів на його основі/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, О.В. Балабан// Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – № 2. – С. 504-507.

4. Bakhmatyuk B.P. Intercalation pseudo-capacitance in carbon systems of energy storage/ B.P. Bakhmatyuk, **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, S.I. Mudry// Reviews on Advanced Materials Science. – 2007. – **14**. – P. 151-156.

5. Bakhmatyuk B.P. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices/ B.P. Bakhmatyuk, **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, Yu.O. Kulyk// Electrochimica Acta. – 2007. – **52**. – P. 6604-6610.

6. **Venhryn B.Ya.** Porous structure of carbon-based materials studied by means of X-ray small angle scattering method/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, R.Ya. Shvets// Optica Applicata. – 2008. – **38**. – P. 119-125.

7. Bakhmatyuk B.P. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors/ B.P. Bakhmatyuk, **B.Ya. Venhryn**,

I.I. Grygorchak, M.M. Micov// Journal of Power Sources. – 2008. – **180**. – P. 890-895.

8. **Venhryn B.Ya.** Changes in the fractal and electronic structures of activated carbons produced by ultrasonic radiation and the effect on their performance in supercapacitors/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Z.A. Stotsko, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, V.V. Strelchuk, S.I. Budzulyak, G.I. Dovbeshko, O.M. Fesenko// Archives of Materials Science and Engineering. – 2012. – **57**. – P. 28-37.

9. **Venhryn B.Ya.** Improvement of Supercapacitor Parameters by Nickel Ion Intercalation into Activated Carbon/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry// Materials Science-Poland. – 2013. – **31**. – P. 126-132.

10. **Venhryn B.Ya.** The effect of ultrasonic and HNO_3 treatment of activated carbon from fruit stones on capacitive and pseudocapacitive energy storage in electrochemical supercapacitors/ **B.Ya. Venhryn**, Z.A. Stotsko, I.I. Grygorchak, B.P. Bakhmatyuk, S.I. Mudry// Ultrasonic Sonochemistry. – 2013. – **20**. – P. 1302-1307.

11. **Venhryn B.Ya.** Fe^{2+}- and Er^{2+}-intercalative Modification of Fractal and Electron Structure of Activated Carbon and Its Influence on Supercapacitor Parameters/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, V.V. Strelchuk, S.I. Budzulyak, G.I. Dovbeshko, O.M. Fesenko// Materials Science-Poland. – 2014. – **32**. – P. 272-280.

12. **Venhryn B.Ya.** Supramolecular complexes C<18-crown-ether-6> and their application in devices for energy generation, storage and transformation/ **B.Ya. Venhryn**, Z.A. Stotsko, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, O.V. Balaban// Archives of Materials Science and Engineering. – 2011. – **52**. – P. 18-22.

13. Stotsko Z.A. New trends in nanoscale compounds for energy storage/ Z.A. Stotsko, **B.Ya. Venhryn**// Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2012. – **54**. – P. 227-232.

14. **Venhryn B.Ya.** Effect of Ultrasonic Treatment of Activated Carbon on Capacitive and Pseudocapacitive Energy Storage in Electrochemical Supercapacitors/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Z.A. Stotsko, B.P. Bakhmatyuk, S.I. Mudry,

Yu.O. Kulyk// Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2013. – **60**. – P. 59-65.

15. Патент № 77786, UA, МПК (2006) H01G 2/00, H01G 9/00. Молекулярний накопичувач енергії та спосіб виготовлення електродів для нього/ **Венгрин Б.Я.**, Григорчак І.І., Понеділок Г.В., Рудавський Ю.К., Сіверс В.М., Швець Р.Я. Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 01.11.2004; Опубл. 15.01.2007, Бюл. №1.

16. Патент № 103835, UA, МПК (2013.01) H01G 2/00, C01B 31/08 (2006.01). Спосіб одержання електродів з активованого вугілля для накопичувача енергії/ **Венгрин Б.Я.**, Григорчак І.І., Понеділок Г.В., Типіло І.В. (Україна). Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 25.06.2012; Опубл. 25.11.2013, Бюл. №22/2013.

17. **Венгрин Б.Я.** Мезоскопічні ефекти в інтеркаляційних процесах на напівпровідникових і діелектричних матеріалах/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, М.М. Міцов, А.Ю. Підлужна// V міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". Тези доповідей. м. Дрогобич, Україна, 27-30 червня 2005, – С. 35.

18. **Венгрин Б.Я.** Релаксація поляризації подвійного електричного шару в порах різного діаметру: теорія та експеримент/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, М.М. Міцов// Міжнародна науково – практична конференція "Структурна релаксація у твердих тілах". Матеріали конференції, м. Вінниця, Україна, 23-25 травня 2006, – С. 81-83.

19. Бахматюк Б.П. Вплив хімічної обробки активованого вугілля на ємність конденсатора з подвійним електричним шаром/ Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, **Б.Я. Венгрин**, Р.І. Мерена, Р.Я. Швець// Third International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". Proceedings, Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 06-10 September 2006, – P. 148-150.

20. Bakhmatyuk B.P. The contribution of intercalation pseudocapacity into total capacity of electrical double – layer capacitors on the base of nanoporous

carbon/ B.P. Bakhmatyuk, **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, I.M. Budzuliak, S.I. Mudry// 3rd Workshop on Functional Materials. Abstract Book, Athens, Greece, 17-23 September 2006, – P. L-10.

21. **Венгрин Б.Я.** Активаційна модифікація нанопористих вуглецевих матеріалів та її вплив на параметри суперконденсаторів/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок// Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". Збірник наукових праць. м. Харків, 10-12 жовтня 2007, – С. 81-83.

22. **Венгрин Б.Я.** Вплив ультразвукового опромінення на параметри подвійного електричного шару межі розділу електроліту з нанопористими блокуючими електродами/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок, І.В. Типіло// Fourth International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". Proceedings, Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 01-05 June 2008, – P. 64-66.

23. **Venhryn B.Ya.** Physical- Chemical Features of Ultrasonic Modification of Porous and Electronic Structures of Carbon Materials/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, I.V. Typilo// International Workshop on Functional and Nanostructured Materials. Abstract Book. Lviv, Ukraine, 31 August - 06 September 2008, – P. 72-73.

24. Горбатюк В.І. Термодинамічні властивості інтеркаляційних систем в формалізмі середнього поля/ В.І. Горбатюк, М.М. Міцов, **Б.Я. Венгрин**// VI міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". Тези доповідей. м. Дрогобич, Україна, 23-26 вересня 2008, – С. 67-68.

25. **Venhryn B.Ya.** Physical-chemical features of intercalation modification of porous and electronic structures of carbon materials/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, I.V. Typilo// Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". Збірник наукових праць. м Харків, Україна, 8-10 жовтня 2008, – С. 54-55.

26. **Venhryn B.Ya.** Influence of Ni-intercalative Modification of Nanoporous Carbon on Structure and Properties of Electric Double-layer at Boundary with Electrolyte/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter. Proceedings. Sulmona – L'Aquila, Italy, 27-30 September, 2009, – P. 282.

27. **Venhryn B.Ya.** Ultrasonic influence on porous structure of carbon/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry// Ninth Seminar on Porous Glasses and Special Glasses. Proceedings. Wroclaw – Sklarska Poremba, Poland, 1-5 September 2009, – P. 33.

28. **Venhryn B.Ya.** Change of fractal structure in of actively carbonized charcoal after intercalative modification with 3d-elements/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Seminar Program & Book of Abstracts. Lviv, Ukraine, 6-9 June 2010, – P. 86.

29. **Venhryn B.Ya.** Carbon-supramolecular ansambles for capacitive accumulation and faraday generation of energy/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, O.V. Balaban// XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials. Vol 1. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 16-21 May 2011, – P. 221.

30. Stotsko Z.A. New trends in nanoscale compounds for energy storage/ Z.A. Stotsko, **B.Ya. Venhryn**// The Twentieth International Scientific Conference on "Achievements in Mechanical and Materials Engineering". Programme and Proceedings. Gliwice-Kolobrzeg, Poland, 9-12 September 2012, – P. 120.

31. Grygorchak I.I. Functional properties of supramolecular complexes/ I.I. Grygorchak, **B.Ya. Venhryn**, O.V. Balaban, D.R. Verkhola// VI Міжнародна наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем", присвячена 80-річчю від дня народження професора Ярослава Дутчака. Матеріали конференції. Львів, Україна, 14 – 16 жовтня 2013, – С. 163.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Венгрин Б.Я.** Мезоскопічні ефекти в інтеркаляційних процесах на напівпровідникових і діелектричних матеріалах/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, М.М. Міцов, А.Ю. Підлужна// V міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". Тези доповідей. м. Дрогобич, Україна, 27-30 червня 2005, – С. 35. – **стендова доповідь**.

2. **Венгрин Б.Я.** Релаксація поляризації подвійного електричного шару в порах різного діаметру: теорія та експеримент/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, М.М. Міцов// Міжнародна науково – практична конференція "Структурна релаксація у твердих тілах". Матеріали конференції, м. Вінниця, Україна, 23-25 травня 2006, – С. 81-83. – **усна доповідь**.

3. Бахматюк Б.П. Вплив хімічної обробки активованого вугілля на ємність конденсатора з подвійним електричним шаром/ Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, **Б.Я. Венгрин**, Р.І. Мерена, Р.Я. Швець// Third International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". Proceedings, Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 06-10 September 2006, – P. 148-150. – **усна доповідь**.

4. Bakhmatyuk B.P. The contribution of intercalation pseudocapacity into total capacity of electrical double – layer capacitors on the base of nanoporous carbon/ B.P. Bakhmatyuk, **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, I.M. Budzuliak, S.I. Mudry// 3rd Workshop on Functional Materials. Abstract Book, Athens, Greece, 17-23 September 2006, – P. L-10. **– стендова доповідь**.

5. **Венгрин Б.Я.** Активаційна модифікація нанопористих вуглецевих матеріалів та її вплив на параметри суперконденсаторів/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок// Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". Збірник наукових праць. м. Харків, 10-12 жовтня 2007, – С. 81-83. – **усна доповідь**.

6. **Венгрин Б.Я.** Вплив ультразвукового опромінення на параметри подвійного електричного шару межі розділу електроліту з нанопористими блокуючими електродами/ **Б.Я. Венгрин**, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок,

I.B. Типіло// Fourth International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". Proceedings, Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 01-05 June 2008, – P. 64-66. – **усна доповідь**.

7. **Venhryn B.Ya.** Physical- Chemical Features of Ultrasonic Modification of Porous and Electronic Structures of Carbon Materials/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, I.V. Typilo// International Workshop on Functional and Nanostructured Materials. Abstract Book. Lviv, Ukraine, 31 August - 06 September 2008, – P. 72-73. – **усна доповідь**.

8. Горбатюк В.І. Термодинамічні властивості інтеркаляційних систем в формалізмі середнього поля/ В.І. Горбатюк, М.М. Міцов, **Б.Я. Венгрин**// VI міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". Тези доповідей. м. Дрогобич, Україна, 23-26 вересня 2008, – С. 67-68. – **стендова доповідь**.

9. **Venhryn B.Ya.** Physical-chemical features of intercalation modification of porous and electronic structures of carbon materials/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, I.V. Typilo// Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". Збірник наукових праць. м Харків, Україна, 8-10 жовтня 2008, – С. 54-55. – **усна доповідь**.

10. **Venhryn B.Ya.** Influence of Ni-intercalative Modification of Nanoporous Carbon on Structure and Properties of Electric Double-layer at Boundary with Electrolyte/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter. Proceedings. Sulmona – L'Aquila, Italy, 27-30 September, 2009, – P. 282. – **стендова доповідь**.

11. **Venhryn B.Ya.** Ultrasonic influence on porous structure of carbon/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry// Ninth Seminar on Porous Glasses and Special Glasses. Proceedings. Wroclaw – Sklarska Poremba, Poland, 1-5 September 2009, – P. 33. – **стендова доповідь**.

12. **Venhryn B.Ya.** Change of fractal structure in of actively carbonized charcoal after intercalative modification with 3d-elements/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Seminar Program & Book of Abstracts. Lviv, Ukraine, 6-9 June 2010, – P. 86. – **стендова доповідь**.

13. **Venhryn B.Ya.** Carbon-supramolecular ansambles for capacitive accumulation and faraday generation of energy/ **B.Ya. Venhryn**, I.I. Grygorchak, O.V. Balaban// XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials. Vol 1. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 16-21 May 2011, – P. 221. – **усна доповідь**.

14. Stotsko Z.A. New trends in nanoscale compounds for energy storage/ Z.A. Stotsko, **B.Ya. Venhryn**// The Twentieth International Scientific Conference on "Achievements in Mechanical and Materials Engineering". Programme and Proceedings. Gliwice-Kolobrzeg, Poland, 9-12 September 2012, – P. 120. – **стендова доповідь**.

15. Grygorchak I.I. Functional properties of supramolecular complexes/ I.I. Grygorchak, **B.Ya. Venhryn**, O.V. Balaban, D.R. Verkhola// VI Міжнародна наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем", присвячена 80-річчю від дня народження професора Ярослава Дутчака. Матеріали конференції. Львів, Україна, 14 – 16 жовтня 2013, – С. 163. – **стендова доповідь**.