

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

**Венгрин Богдан Ярославович**

УДК 53.091; 538.971

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

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Григорчак Іван Іванович**,  
завідувач кафедри прикладної фізики і нано-  
матеріалознавства Національного університету "Львівська  
політехніка"

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор  
**Болеста Іван Михайлович**  
Львівський національний університет імені Івана Франка,  
завідувач кафедри радіофізики та комп'ютерних  
технологій

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Мацуй Людмила Юріївна**  
Київський національний університет імені Тараса  
Шевченка,  
завідувач лабораторією "Фізичне матеріалознавство  
твердого тіла"

Захист відбудеться "14" лютого 2018 р. о 15<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці <http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij>.

Автореферат розіслано "12" січня 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09,  
доктор фіз.-мат. наук, доцент



Ровенчак А.А.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 вуглеців 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 біовуглеців 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, планами, темами.** Дисертація виконана на кафедрі прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету "Львівська політехніка" в рамках держбюджетних та госпдоговірних тем: "Інтеркаляційні наноструктури спінтроники: технологія, фізика, моделювання процесів" (номер державної реєстрації 0108U000382), "Фізико-технологічні засади формування ієрархічних та супрамолекулярних структур молекулярної енергетики і наноелектроніки" (номер державної реєстрації 0110U001103), "Інтеркаляційна кристалонаноінженерія екологічно безпечних мінералів для створення пристроїв надвисокоємного генерування і накопичення електричної енергії" (номер державної реєстрації 0112U001203), "Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії" (номер державної реєстрації 0113U003189), "Фізико-технологічні засади створення наноструктур для квантового генерування і акумулювання електричної енергії"

(номер державної реєстрації 0115U00438), "Пошук нових підходів до створення літєвих джерел нового покоління" (номер державної реєстрації 0106U001761), "Електрохімічні системи перетворення і безпосереднього акумулювання сонячної енергії: нові підходи, процеси та пристрої для їх реалізації" (номер 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 біовуглеців;

- 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 біовуглеців;

- знаходження визначальних фізичних факторів для підвищення ефективності ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії в системах з ПЕШ на основі модифікованих нанопористих біовуглеців;

- 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.** У роботі 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 ефективно 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 фарадеевських процесів.

**Практичне значення отриманих результатів.** Знання встановлених механізмів змін електронної енергетичної топології та фрактальної будови нанопористих біовуглеців 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 вугілля.

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 C <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), 3<sup>rd</sup> Workshop on Functional Materials (Athens, 2006), Міжнародна наукова конференція "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур" (Харків, 2007, 2008), 5<sup>th</sup> International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (Lviv, 2008), 6<sup>th</sup> Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 10<sup>th</sup> Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter (Sulmona-L'Aquila, 2009), Ninth Seminar on Porous Glasses and Special Glasses (Wroclaw-Sklarska Poremba, 2009), XVI<sup>th</sup> 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).

**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.

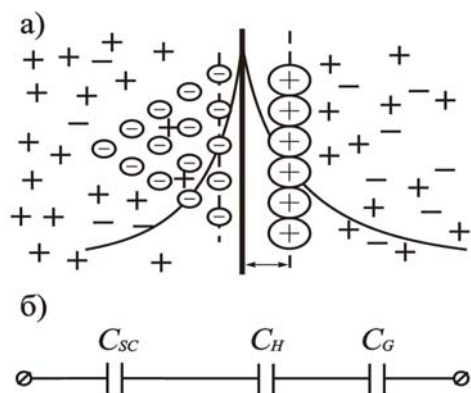
## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі роботи, визначено об'єкт і предмет дослідження, наукову новизну одержаних результатів та їх практичне значення, викладено особистий внесок дисертанта, представлено відомості про апробацію результатів роботи і публікації.

У першому розділі "Загальна характеристика будови і фізичних властивостей нанопористих вуглеців та методів їх модифікації" подано огляд літературних даних щодо структури та особливостей електронної будови нанопористих вуглецевих матеріалів, які використовуються в сучасних суперконденсаторах і редокс-акумуляторах, та охарактеризовано фізичні процеси, які протікають в них. Описано способи модифікації їх структури і фізичних властивостей. Узагальнено наявні в літературних джерелах результати щодо найновіших досягнень у сфері практичного застосування нанопористих біовуглеців та пристроїв ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії. Відзначено відсутність відомостей про застосування ультразвуку і інтеркаляційних технологій до модифікації біовуглеців. Акцентується також недостатність, а почасти і повна відсутність даних, щодо особливості перебігу поляризаційних і кінетичних процесів на межі розділу модифікованих біовуглеців з електролітом. Зазначено також відсутність даних щодо особливостей контактних явищ на межі супрамолекулярних вуглецевих ієрархічних архітектур з електролітом і можливостей їх практичного застосування.

В другому розділі "Методи досліджень" детально розглянуто наступні методи досліджень, а саме: прецизійну порометрію; метод малокутового розсіювання рентгенівських променів; мікро-раманівську, інфрачервону, електронну скануючу, месбауерівську та імпедансну спектроскопії. Особлива увага надана прямим методам ідентифікації домішкового складу і енергетичної електронної структури, відповідно електронній скануючій та рентгеноелектроноемісійній спектроскопії.

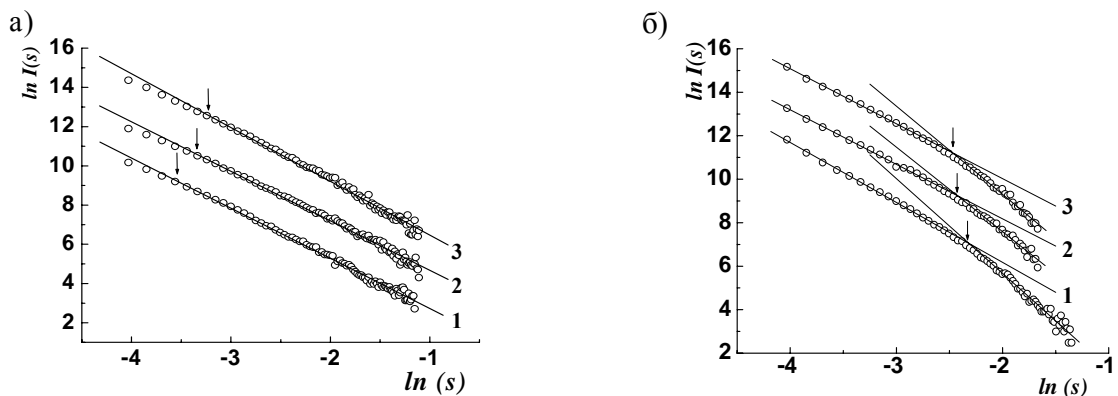
У третьому розділі "Біовуглецеві матеріали з нанопористою структурою в полі ультразвукової хвилі" насамперед обґрунтовано вибір об'єктів досліджень. Виходячи з жорстких вимог ринку щодо вартості одиниці ємності і екологічної



**Рис. 1.** Модель подвійного електричного шару для неметалічних електродів– а) та відповідна їй еквівалентна електрична схема – б)

безпеки ними служили нанопористі біовуглеці, отримані активаційною карбонізацією деревини (ДБВ) та фруктових кісточок (ФБВ). Як і інші види активованих вуглеців їх можна віднести до аморфних напівпровідників з делокалізованих носіїв на 4-5 порядків меншою від металевих фаз. Саме цей факт став вагомою перепорою для досягнень значень питомої ємності ПЕШ, близьких до тих, які можуть бути забезпечені розвиненням активної поверхні ( $3000 \div 3500 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Це добре проілюстровано на рис. 1, на якому в найпростішій електричній еквівалентній схемі  $C_{SC}$  – ємність ОПЗ в твердій фазі, яка за рахунок суттєвого збільшення радіуса екранування Томаса-Фермі в

напівпровідникових фазах може блокувати гелмгольцеву ємність  $C_H$  (ємність Гуї-Чепмена  $C_G \gg C_H, C_{SC}$ ). Зрозуміло, що така проблема у металевих фазах відсутня. А оскільки практично застосовними матеріалами для молекулярних накопичувачів енергії є власне лише вуглецеві структури, то подальший прогрес в цій галузі на сьогоднішній день зав'язується на твердофазну складову ПЕШ. За великим рахунком проблема зводиться до деблокування гелмгольцевої ємності. На перший погляд цьому сприяє зростання ємності  $C_{SC}$ , яка в свою чергу є пропорційною густині станів на рівні Фермі  $D(E_F)$ . Але не тільки, чи не обов'язково. Адже, взагалі кажучи, ємність  $C_{SC}$  в принципі може бути шунтована паралельною провідністю, яка визначається не тільки концентрацією делокалізованих носіїв, але і їхньою рухливістю, яка в аморфних нанопористих вуглецевих структурах за природою є перколяційною, а отже залежною від фрактальної геометрії. Таким чином вміння забезпечувати потрібну енергетичну структуру і фрактальну будову нанопористого вугілля і є ключем для вирішення даної проблеми, оскільки досягнення потрібної площі активної поверхні активованого вугілля та відповідної електролітної складової ПЕШ сьогодні уже виведені з розряду фундаментальних задач. Для досягнення поставленої мети в якості керованої модифікації характеристик нанопористого вуглецю ми пропонуємо ультразвукове опромінення, дія якого повинна звестися до зміни фрактальності і викликаній нею модифікації параметрів структури ПЕШ а також до безпосереднього впливу ультразвуку на домішкову підсистему.

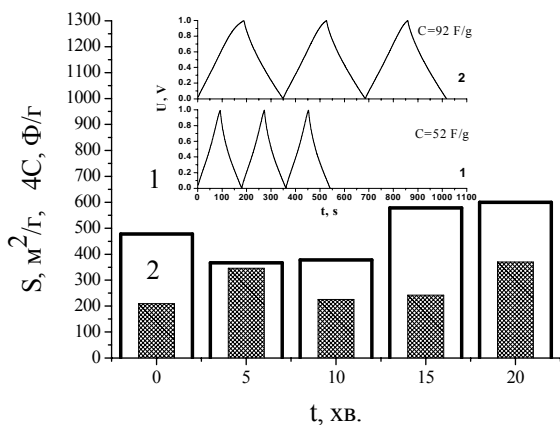


**Рис. 2.** Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від хвильового вектора після ультразвукового опромінення впродовж 5 хв. – а) та 20 хв. – б) для об'єму диспергаційного середовища 50 мл – (1), 100 мл – (2), 200 мл – (3)

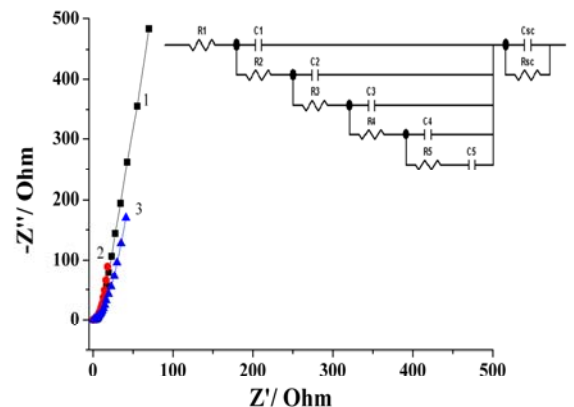
Ультразвукове опромінення проводили частотою 22 кГц за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т у рідинному середовищі. В даному разі варіативними параметрами режимів була тривалість опромінення та об'єм диспергаційного середовища. Рентгенівські дифрактограми ДБВ до і після ультразвукової обробки тривалістю 5, 10, 15 та 20 хв. мають однотипний характер. На дифрактограмах спостерігаються широкі дифузні максимуми, що свідчить про аморфну структуру досліджуваних матеріалів. На рис. 2 наведено криві інтенсивності малокутового розсіювання ДБВ після ультразвукової обробки протягом 5 та 20 хв. в залежності від об'єму  $H_2O$ . Як видно, для 5-хвилинного режиму в широкому інтервалі значень хвильового вектора  $[s_0, s_{max}]$  ( $s_{max} = 0,327 \text{ \AA}^{-1}$  -



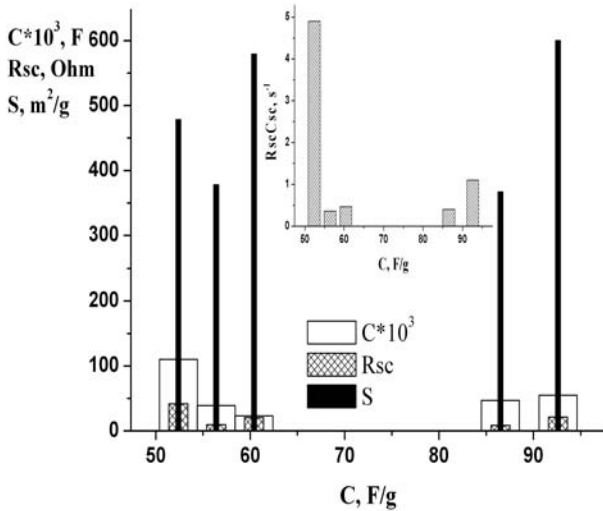
найбільше його значення в експерименті) спостерігається лінійна зміна інтенсивності розсіяння. Отже,  $I(s)$  змінюється згідно степеневому закону  $I(s) \sim s^{-n}$ , причому значення показника  $n$  знаходиться в межах  $2 < n < 3$ , що вказує на фрактальну будову ДБВ. Можна стверджувати, що в інтервалі значень хвильового вектора  $[s_0, s_{max}]$  спостерігається розсіяння первинного рентгенівського випромінювання вуглецевими кластерами типу масових фракталів з розмірністю  $D_v = n$ , сформованих з первинних наночастинок вуглецю. 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 (табл. 1). Деяких змін зазнає також фрактальна розмірність  $D_v$ , при цьому спостерігається її збільшення до  $D_v = 2,74$  для об'єму  $H_2O$  рівному 200 мл і тривалості опромінення до 5 хв. (рис. 2а). Збільшення тривалості обробки до 10 хв. не спричиняє суттєвих змін механізмів розсіяння. Суттєві зміни фрактальної будови спостерігаються в зразках при 20-хвилинному режимі опромінення (рис. 2б). В цьому разі в інтервалі  $[s_0, s_{max}]$  значення показника  $n \approx 4$ , що вказує на виконання закону Порода про розсіяння однорідними сферичними наночастинами з гладкою поверхнею. На просторових масштабах  $R > R_s$  (де  $R_s$  - радіус поверхневих фрактальних кластерів) наночастинок 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  $D_s = 6 - n$ . На основі порівняння варіативних режимів доведено, що переважаючим фактором впливу на питому поверхню є тривалість ультразвукової обробки  $t$ . Порівнюючи отримані характеристики пористої структури з даними гальваностатичних циклів "заряд-розряд" (рис. 3, 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.



**Рис. 3.** Залежність значення питомої поверхні (1) та питомої ємності гальваностатичного розряду (2) від тривалості ультразвукового опромінення. На вставці подано гальваностатичні зарядно-розрядні криві



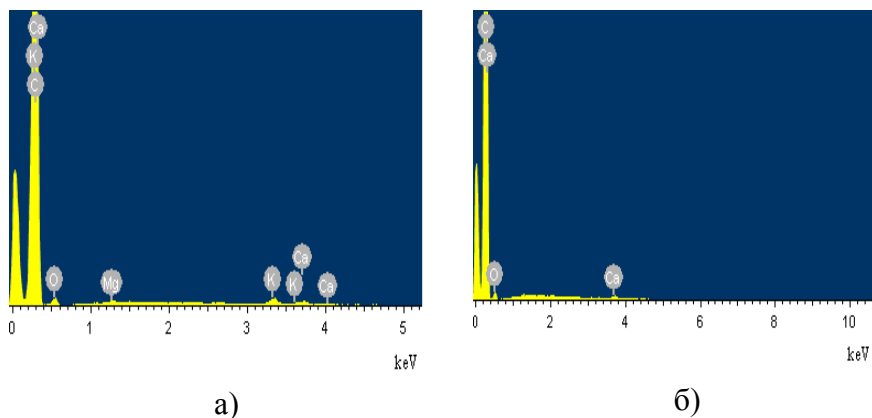
**Рис. 4.** Характер діаграм Найквіста для вихідного ДБВ (1) та після його ультразвукового опромінення в 50 мл  $H_2O$  впродовж 5 хвилин (2) і 20 хвилин (3). На вставці еквівалентна електрична схема



**Рис. 5.** Взаємозв'язок параметрів ПЕШ зі значенням питомої ємності гальваностатичного розряду

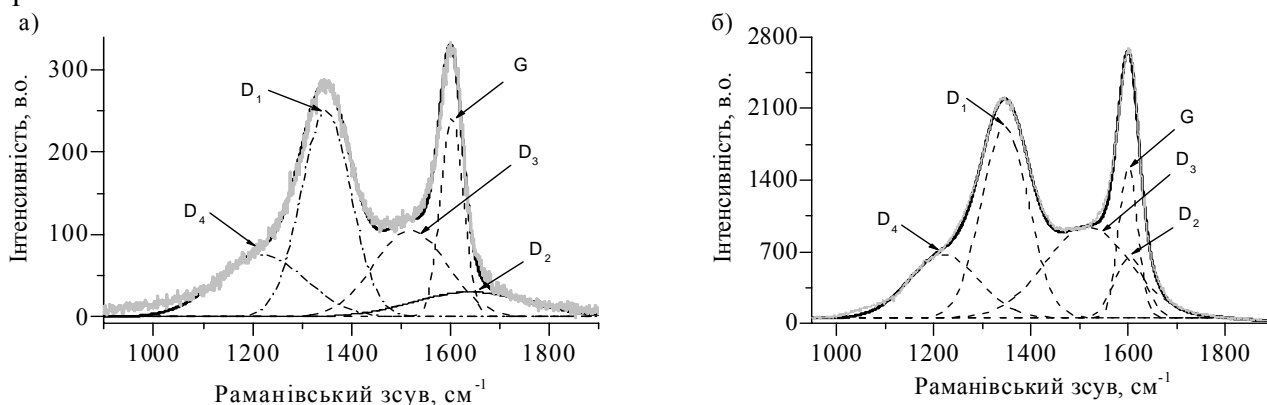
рис. 4. Тут  $R_{SC}$  і  $C_{SC}$  – відповідно опір і ємність ОПЗ. Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації відображені гістограмами на рис. 5. Насамперед видно, що УЗО-опромінення призводить до падіння  $C_{SC}$  (немонотонного з ростом як  $t$  так і  $C$ ), що свідчить про зменшення густини станів на рівні Фермі. Пряме експериментальне підтвердження цього отримано нами з рентгеноелектроноемісійної спектроскопії. Знайдено, що на рівні Фермі інтенсивність, яка пропорційна електронній густині, складає  $I(E_F)=13630$ . Після УЗО вигляд валентної смуги міняється з одночасним зменшенням інтенсивності на рівні Фермі до величини  $I(E_F)=9300$ . Здавалося б, що УЗО приводить до небажаного наслідку - більшого блокування ємності Гельмгольца ємністю ОПЗ. Однак бачимо, що УЗО призводить водночас і до падіння  $R_{SC}$  з немонотонністю, неадекватною немонотонності  $C_{SC}$ , що не корелює зі зменшенням  $D(E_F)$ . Це дає підстави вважати, що в цьому разі визначальним фактором для величини  $C$  слід вибрати сталу часу  $R_{SC}C_{SC}$  – ланки (вставка до рис. 5), яка фактично відображає шунтування  $C_{SC}$  опором ОПЗ, тобто в даному разі  $R_{SC}$  позначає той факт, що ефективно деблокування гелмгольцевої ємності спостерігається тоді, коли час встановлення заряду на "обклашках"  $C_{SC}$  є більшим від періоду його коливань. В результаті симетризується ВАХ для областей катодної і анодної поляризації. Отже, фізична природа спостережуваних змін включає два аспекти - стимульований ультразвуком перерозподіл домішок, а отже і модифікацію енергетичної топології та залежність рухливості від фрактальної структури. Прямим підтвердженням першого з них є дані рентгеноспектрального аналізу вуглецевих матеріалів до та після УЗО різними режимами. Встановлено, що УЗО докавітаційними режимами несуттєвим чином міняє дисперсність і морфологію частинок, водночас помітно зменшує кількість домішок в приповерхневих шарах в досліджуваному вуглецевому матеріалі (рис. 6). Другий аспект добре ілюструється порівнянням величин  $C_H$  і  $S$ , наведених на рис. 5.

Дані ІЧ-спектроскопії виключають внесок у збільшення питомої ємності після ультразвукової модифікації псевдоємності від поверхневих функціональних груп. Діаграми Найквіста для усіх умов модифікації мають типовий вигляд, наведений на рис. 4, який вказує на деяку розподіленість ("деформованість") ємності. Це, та необхідність врахування ємності ОПЗ вимагають при побудові адекватної імпедансної моделі застосувати модель де Леві, модифіковану, у відповідності до підходу Войта, послідовним приєднанням паралельної  $R_{SC}C_{SC}$  – ланки, як це показано на вставці до



Елемент	Атомний % ( $\pm 0,1$ %)	
	Вихідний	Після УЗ
C	94,3	96,3
O	5,0	3,6
Mg	0,1	-
K	0,4	-
Ca	0,2	0,1
Total	100,00	100,00

**Рис. 6.** Розподіл хімічних елементів в приповерхневому шарі ДБВ до а) та після б) ультразвукової обробки

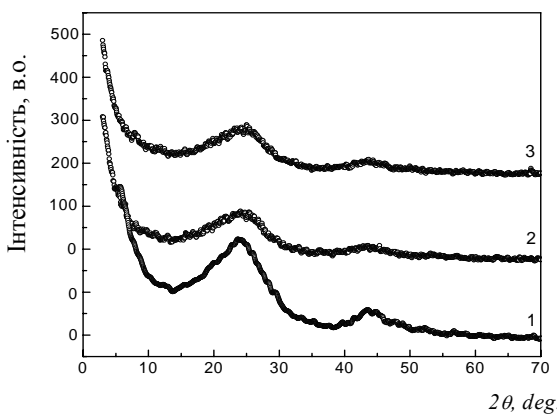


**Рис. 7.** Спектри мікро-КРС першого порядку нанопористого ДБВ до – а) і після – б) УЗ-модифікації, розкладені на п'ять компонент. G, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> смуги розкладені на Лоренцевські лінії, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> смуги – гаусівські лінії

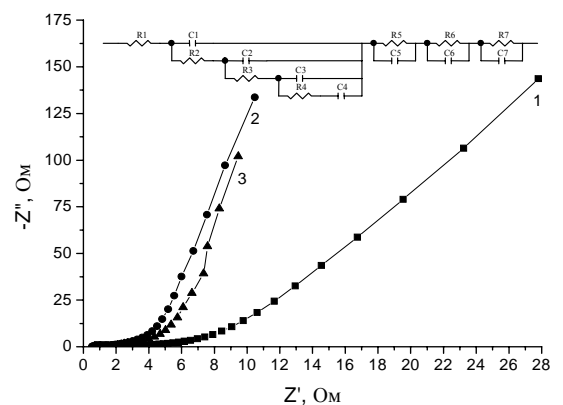
З метою деталізації запропонованої фізичної природи спостережуваних змін проведено дослідження комбінаційного розсіювання світла. Порівнюючи подані на рис. 7 раманівські спектри, насамперед бачимо майже семикратне зростання інтенсивності *D* і *G* смуг вихідного нанопористого вугілля після УЗО, що вказує 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. Зрозуміло, що це в свою чергу викличе зменшення розсіювання носіїв струму на іонізованих домішках та зміни електронної будови активованого вуглецю. Одним з найцікавіших виявлених ефектів є "зникнення" *C*-смуги з частотного інтервалу  $1900-2200\text{ cm}^{-1}$  після УЗО, що можна було б пов'язати з кращим упорядкуванням вуглецевих зв'язків, в результаті якого сильно падає інтенсивність смуги, що відповідає модам розтягу лінійних *sp*-гібридизованих вуглецевих структур.

**Четвертий розділ "Фізичні засади інтеркаляційних методів модифікації структури і фізичних властивостей активованих вуглецевих матеріалів"** присвячено знаходженню фізичних критеріїв спряження пористої структури вуглецевих матеріалів з їх електронною будовою задля покращення кінетики поляризації об'ємного заряду у ПЕШ межі його розділу з електролітом та його щільності при запропонованому інтеркаляційному механізмі модифікації. Суть

останнього полягає у впровадженні в його субнанопори та графітізовані області (вміст яких може сягати 30%) разом з  $(\text{HSO}_4)^+$ -катионами і катіонів  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  чи  $\text{Er}^{2+}$ . В результаті Ni-інтеркаляційної модифікації ДБВ спостережено суттєве зростання інтенсивності розсіяння рентгенівських променів в області кутів дифракції  $2\theta=5\div 15$  (рис. 8), що свідчить про розвинення пористості структури. Аналіз профілю головного максимуму виявив його асиметричний характер, який може бути представлений, як суперпозиція двох симетричних складових, що відповідають розсіянню від мікрообластей з різним типом ближнього порядку: нанокластерних утворень з ближнім порядком типу графіту і менш упорядкованої аморфної вуглецевої фази. Аналіз спектрів малокутового рентгенівського розсіяння свідчить, що в цьому разі має місце формування фрактальних агрегатів типу масових фракталів з фрактальною розмірністю меншою від розмірності евклідового простору і виконується закон Порода для розсіяння однорідними наночастинками з гладкою поверхнею. В результаті маємо істотне збільшення питомої поверхні, що насамперед зумовлено зменшенням розмірів графітових нанокластерів як первинних частинок фрактальних агрегатів. Наявність нікелю в структурі карбону підтверджена поелементним рентгеноспектральним аналізом. На основі ЕПР-спектроскопії і вібраційної магнітометрії зроблено висновок про локалізацію інтеркальованих атомів Ni у двократно іонізованому стані в міжшарових просторах нанокластерних графітових утворень і у субнаномікропорах. Як виявилось, колосальне зростання питомої ємності  $C_p$  після Ni-інтеркаляційної модифікації від 52 Ф/г до 165 Ф/г та 178 Ф/г відповідно при застосуванні 10 і 50-відсоткового вмісту прекурсорів не є адекватним росту площі поверхні ні за величиною, ні за динамікою, і свідчить про суттєвий вклад в модифікацію структури ПЕШ власне електронної будови активованого вугілля. В цьому разі у заступній електричній схемі  $R_{SC}C_{SC}$  – ланка реструктуризована до трьох послідовно з'єднаних  $R_5C_5$ ,  $R_6C_6$  і  $R_7C_7$  (рис. 9).



**Рис. 8.** Залежність інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від кута розсіяння для ДБВ (1), після його Ni-інтеркаляційної модифікації при 10% (2) та 50% (3) вмісті нікелю



**Рис. 9.** Діаграми Найквіста для вихідного ДБВ (1) після його Ni-інтеркаляційної модифікації при 10% (2) та 50% (3) вмісті нікелю сульфатного прекурсорів. На вставці еквівалентна електрична схема

Перша з них є лімітуючою і відображає переміщення заряду через ОПЗ. Друга і третя моделюють струмопроходження відповідно через міжзеренні бар'єри та енергетичний рельєф окремої частинки. Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації зведені в табл. 1, з якої видно більш як двократний ріст питомої

ємності шару Гельмгольца, зменшення опору матеріалу за рахунок росту концентрації вільних носіїв заряду та збільшення ємності ОПЗ. В результаті не тільки підвищується питома ємність, потужності, але і "ідеалізується" процес ємнісного накопичення енергії, про що свідчить вигляд циклічних вольтамперограм.

**Табл. 1.** Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації імпедансної моделі для Ni-інтеркаляційно модифікованого ДБВ

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 <sub>4</sub>	0,74	4,13	0,29	99,46	0,70	0,09	3786	0,07	1,74
Інтеркальований 50% NiSO <sub>4</sub>	0,98	4,95	0,34	113,88	0,76	0,10	3852	0,07	2,63

Результати Fe- і Er- інтеркаляційного модифікування мають певні індивідуальні особливості і є відмінними за фізичною природою як між собою, так і від нікельового. Насамперед слід відзначити, що в інтеркальованих Fe зразках спостерігається зменшення нахилу лінійних залежностей до значень  $n=3,50$  та  $n=3,25$ . В даному випадку значення питомої поверхні залежить, як від розміру, так і фрактальної розмірності поверхні нанокластерів і може бути обчислене за формулою:

$$S = \frac{3}{\rho_0 R_S^3} r_0^2 \left( \frac{R_S}{r_0} \right)^{D_S}$$

де  $r_0$ ,  $\rho_0$  - середній розмір та густина первинних наночастинок,  $R_S$  - радіус поверхневих фрактальних кластерів. Проведені обчислення (табл. 2) виявили суттєве збільшення питомої площі поверхні в інтеркальованих зразках до 1060 м<sup>2</sup>/г, що насамперед пов'язано зі зміною природи поверхні вуглецевих кластерів. При ербієвій модифікації спостерігається збільшення нахилу лінійних залежностей до значень  $n=4,67$  та  $n=4,88$  при значеннях хвильового вектора більших  $s_0$ .

**Табл. 2.** Структурні параметри вуглецевих нанокластерів після інтеркалювання Fe і Er.

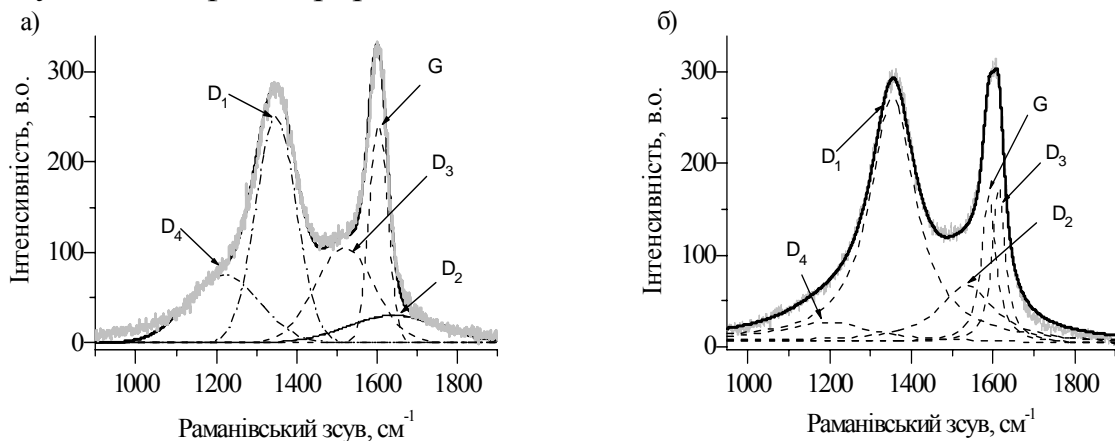
Матеріал	$r_0$ , нм	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D_v$	$D_s$	$s_0$ , нм <sup>-1</sup>	$R_S$ , нм	$S$ , м <sup>2</sup> /г
Інтеркальований 10% FeSO <sub>4</sub>	1,6	2,10	2,20	2,50	1,10	5,2	990
Інтеркальований 50% FeSO <sub>4</sub>	1,4	2,20	2,10	2,75	1,00	5,4	790
Інтеркальований 10% Er <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,0	2,00	2,85	-	1,25	5,0	980
Інтеркальований 50% Er <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,5	2,10	2,78	-	1,25	5,0	1060

Гальваностатичні зарядно-розрядні криві демонструють зростання питомої ємності після Fe - і Er - інтеркаляційних модифікацій від 52 Ф/г до 177 Ф/г та

174 Ф/г і 195 Ф/г 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 псевдоємністю від поверхневих редокс-груп крім сталості кулонівської ефективності впродовж циклювання свідчать і дані ІЧ-спектроскопії які виключають внесок у збільшення питомої ємності після інтеркаляційних модифікацій псевдоємності від поверхневих функціональних груп, оскільки після них інтенсивність усіх смуг поглинання зменшується без появи нових.

Порівнюючи отримані спектри КРС на рис. 10, 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  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає активованій структурним розупорядкуванням кристалічній ґратці 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  $Fe$ -інтеркаляційної модифікації, крім вищенаведених чинників свідчить і другий порядок Раманівського спектру ( $2200\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ ) зумовлений сукупністю обертонів  $1350$  і  $1550 \text{ cm}^{-1}$  мод і їх комбінації. В результаті моделювання цього спектру лініями Лоренцівської форми ми також ідентифікували п'ять смуг, з яких слідує поява інтенсивної смуги  $2D_3$ . На жаль сьогодні ми можемо лише констатувати цей факт, природа якого нами ще не з'ясована.



**Рис. 10.** Спектри мікро-КРС першого порядку нанопористого ДБВ: а) до і б) після інтеркалювання 10 %  $FeSO_4$  розкладені на п'ять компонент

**У п'ятому розділі "Фізичні критерії реалізації та механізми інтенсифікації псевдоємнісного накопичення енергії за участі нанопористого вуглецю та супрамолекулярних ансамблів на його основі"** досліджується фізичні механізми розблокування "ідеально" поляризовуваної межі розділу з електролітом на основі чого розробляється супрамолекулярний дизайн структур для його реалізації.

Насамперед, з метою знаходження умов розблокування межі розділу з електролітом щодо інтеркаляційної псевдоємності  $C_{int}$  та критеріїв її появи була

розглянута наступна квантовомеханічна модель. Врахуваючи ефекти іонної асоціації, вона може бути записана у вигляді

$$C_{int} = e \frac{d(\langle m_+ \rangle - \langle m_- \rangle)}{d\varphi} \xi, \quad (1)$$

де  $\langle m_+ \rangle$  і  $\langle m_- \rangle$  – середнє число сольватованого інтеркалянту в порі,  $\xi$  – густина пор,  $e$  – заряд електрона. Очевидно, що  $\langle m_+ \rangle$  і  $\langle m_- \rangle$  є функціями електричного потенціалу  $\varphi$ , прикладеного до електрода, та енергії сольватації його у матеріалі електрода –  $U_a$ :  $\langle m_+ \rangle = f(\varphi, U_a)$ . Впровадження йона з електроліту у матеріал можливе тільки тоді, коли енергія сольватації в твердому тілі не буде перевищувати значення його хімічного потенціалу в електроліті. Останнє вказує на можливе існування деякого критичного потенціалу  $\varphi_{cr}$  при якому блокуючий електрод стає фарадеєвським по відношенню до певного іона з його значенням  $\mu_a$  в досліджуваному електроліті. У моделі ґраткового газу відповідний гамільтоніан можна записати у наступному вигляді ( $f$ - нумерує гостьові позиції):

$$H = \sum_f [U_+ m_{+f} (1 - m_{-f}) + U_- m_{-f} (1 - m_{+f})]. \quad (2)$$

Вирази для середніх значень чисел заповнення  $\langle m_+ \rangle$  і  $\langle m_- \rangle$  знаходимо у наближенні невзаємодіючого інтеркалянта, а для енергій сольватації  $U_{a+}$  та  $U_{a-}$  у спрощеній моделі “желе”, в якій гамільтоніан системи з у вигляді:

$$H = \sum_{\sigma} E_a \hat{n}_{a\sigma} + \sum_{\sigma, k} E_{k\sigma} \hat{n}_{k\sigma} + U n_{a\downarrow} n_{a\uparrow} + V \sum_{k, \sigma} (a_{\sigma} c_{k\sigma} + h.e) + W (1 - \sum_{\sigma} \hat{n}_{a\sigma}) \sum_{\sigma, k, p} (c_{k\sigma}^+ c_{p\sigma} - \langle c_{k\sigma}^+ c_{p\sigma} \rangle_0) \quad (3)$$

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 вуглецю. Для обчислення кулонівської взаємодії між впровадженими і збуреними зарядами електронної підсистеми (п'ятий член (3)) використана модель Thomassi-Scroco, у відповідності до якої середовище в якому «розчиняється» іон описується континумом. В місці знаходження іона формується полюс в якому локалізований іон. Цей іон своїм електричним полем індукує в своєму околі так зване реактивне поле, яке впливає на нього самого. Застосувавши для його знаходження рівняння Пуассона і беручи до уваги, що заряд  $q$  іона може в принципі змінюватися:

$$q = e \left( 1 - \sum_{\sigma} \langle n_{a\sigma} \rangle \right), \quad \langle n_{a\sigma} \rangle = \langle \Psi | \hat{n}_{a\sigma} | \Psi \rangle,$$

шляхом варіювання отримуємо оператор кавітаційної енергії

$$\delta W_{cav} = \delta \left\{ \left( q^2 / r \right) \left[ e^{-r/\lambda} - 1 \right] \right\} = - \left( 2e^2 / r \right) \left( 1 - \sum_{\sigma} \langle n_{a\sigma} \rangle \right) \left[ e^{-r/\lambda} - 1 \right] \sum_{\sigma} \hat{n}_{a\sigma}. \quad (4)$$

Перейшовши до одноелектронної задачі, на основі підходу Андерсона знаходимо:

$$\langle n_{a\uparrow} \rangle = (1/\pi) \arctg \left[ (1/\Delta_a) (E_a + W_{cav} + U \langle n_{a\downarrow} \rangle - e\varphi - E_F) \right], \quad (5)$$

тут:  $\Delta_a$  – ширина гібридизованого рівня,  $E_F$  положення рівня Фермі.

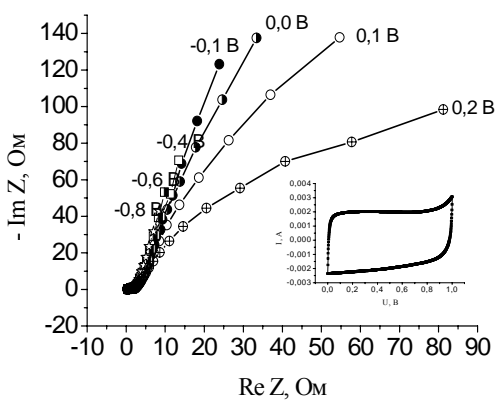
Середнє число електронів, що припадає на один додатний іон  $\langle n_a \rangle$  відображає фізичну природу розчинення "гостьового" компоненту, тобто або шляхом утворення валентностабільних фаз з монотонною зміною  $\langle n_a \rangle = f(\varphi)$ , або ж шляхом стрибкоподібної зміни цієї функції, що відповідає фазовому переходу I роду для валентнонестабільних сполук. В першому випадку маємо фарадеевську псевдоємність, а в другому – двофазну систему з нескінченим розривом диференціальної ємності на концентраційному  $x$  – інтервалі. З рівняння (5) знаходимо критерії виконання першої і другої умов (для радіуса екранування Томаса – Фермі):

$$\lambda > r \left\{ \ln \left[ \left( \frac{\pi}{2} \right) \Delta_a \left( \frac{r}{q^2} \right) - 1 \right] \right\}^{-1}, \quad (6)$$

$$\lambda < r \left\{ \ln \left[ \left( \frac{\pi}{2} \right) \Delta_a \left( \frac{R}{q^2} \right) - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (7)$$

В результаті досліджень були встановлені експериментальні критерії розблокування додатного електроду і появи інтеркаляційної псевдоємності. Для цього в якості нього треба використати активоване вугілля, в якому об'єм нанопор з середнім діаметром не більшим від подвоєної суми діаметрів аніону та молекули розчинника складає  $0,3 \div 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ , а подвоєна сума потенціалу рівня Фермі та поляризації електроду є співмірною з максимальним значенням робочої напруги. Електроліт повинен містити дисоційовані молекули КА з енергією сольватації аніона А, що не перевищує  $320 \text{ кДж/моль}$  при енергетичному положенні його хімпотенціалу в розчині порівняно з рівнем Фермі матеріалу не від'ємнішому, як на  $0,09 \div 0,11 \text{ eV}$ .

В цьому розділі доведено, що ефективність і псевдоємнісного накопичення енергії може бути підвищена ультразвуковим опроміненням, а також знайдений новий підхід до розблокування "ідеально" поляризовуваної межі поділу нанопористого вуглецю з електролітами. У відповідності до нього співвідношення (6) задовольняється не підбором параметрів фаз, що утворюють межу розділу і величиною прикладеного потенціалу, а модифікацією енергетичного спектру активованого вуглецю внаслідок ієрархізації структури зарядонакопичувальних частинок. У запропонованій архітектурі С<органічний кавітанд> молекули



**Рис. 11.** Діаграми Найквіста для супрамолекулярного ансамблю ДБВ<18-краун-ефір-6>

органічного рецептора катіонів калію впроваджені у пори активованого біовуглецю. В результаті густини утворених супрамолекулярних ансамблів (СМА) та площі активних поверхонь суттєво відрізнялися від відповідних параметрів вихідного активованого вугілля. Густина СМА на основі ФБВ суттєво збільшується як для 18-краун-ефіру-6 (24%), так і для гідрохінону (40%). Зміна величини площі активної поверхні  $S$  суттєво залежить від тривалості просмокування органічним контентом. Якщо при 15-хвилинному режимі очікуване зменшення  $S$  незалежно від виду карбонової матриці і природи органічного



рецептора, то при 60-хвилинному просоченні відбувається ріст площі поверхні. Останній може бути пов'язаний зі зміною фрактальної архітектури. Вигляд циклічної вольт-амперограми симетричної системи на основі ДБВ<12-краун-ефір-4> (вставка до рис. 11), свідчить про ємнісний механізм накопичення енергії при двократному рості питомої ємності порівняно з вихідним карбоном. Діаграми Найквіста при різних напругах зміщення, прикладених до ПЕШ супрамолекулярних ансамблів ДБВ<18-краун-ефір-6>, мали вигляд, як на рис. 11. Варто зазначити що на крайніх межах додатних потенціальних областей  $+0,1 \div +0,2$  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-ефіром-4>.

Ефект  $K^+$ - катіонного розпізнавання забезпечує розблокування ПЕШ для іонного перенесення, в результаті чого спостерігається поява фарадеєвського процесу. В несиметричній системі  $(-)Zn||KOH||ДБВ<18-краун-ефір-6>(+)$  в додатній області потенціалів  $0 \div 0,4$  В він носить псевдоємнісний характер з еквівалентною ємністю  $\sim 13350$  Ф/г. При  $0,4 \div 1,24$  В спостерігається ємнісне накопичення енергії, що забезпечує питому "електростатичну" ємність  $80$  Ф/г. Після УЗО питома ємність ДБВ<12-краун-ефір-4> зросла більше як на  $20\%$  за рахунок інтенсифікації редокс-процесів і зменшився послідовний еквівалентний опір.

## 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 гелмгольцевої 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 ефективно 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 ієрархізації його структури. В результаті забезпечується функціональна гібридність: в інтервалі потенціалів  $0 \div 0,4$  В реалізовується псевдоємнісний механізм накопичення енергії з питою псевдоємністю  $\sim 13350$  Ф/г, а при  $0,4 \div 1,2$  В - ємнісний механізм ( $\sim 80$  Ф/г). УЗО призводить до росту струмів обміну на міжфазній межі супрамолекулярних ансамблів і до 20% росту густини накопиченого заряду.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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  $C<18\text{-Краун-ефір-6}>$  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<sub>3</sub> 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<sup>2+</sup>- and Er<sup>2+</sup>-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, **В.Я. Venhryn**, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, I.M. Budzuliak, S.I. Mudry// 3<sup>rd</sup> 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/ **В.Я. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, I.V. Tytilo// 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. Міщов, **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/ **В.Я. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, I.V. Tytilo// 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/ **В.Я. Venhryn**, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk// 6<sup>th</sup> Workshop on Functional and Nanostructured Materials. 10<sup>th</sup> 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/ **В.Я. 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// XVI<sup>th</sup> 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 неупорядкованих систем", присвячена 80-річчю від дня народження професора Ярослава Дутчака. Матеріали конференції. Львів, Україна, 14 – 16 жовтня 2013, – С. 163.

#### АНОТАЦІЯ

**Венгрин Б.Я. Механізми впливу фрактальної будови і домішкової енергетичної топології нанопористих біовуглеців на ефективність накопичення енергії на їхній межі з електролітом. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2017.

В дисертаційні роботі представлено результати досліджень впливу фрактальної будови і домішкової енергетичної топології нанопористих біовуглеців на ефективність накопичення енергії на їхній межі з електролітом. Для зміни фрактальної будови і домішкової енергетичної топології нанопористих біовуглеців було використано інтеркаляційну та ультразвукову активаційні модифікації. 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. Впровадження 3d чи 4f металів в вуглецеві матеріали спричиняє ріст питомої ємності та зменшення послідовного опору.

**Ключові слова:** інтеркаляція; ультразвукова модифікація; малокутове розсіяння рентгенівських променів; діаграми Найквіста; нанокластер; нанопористий вуглець; суперконденсатор.

#### АННОТАЦИЯ

**Венгрин Б.Я. Механизмы влияния фрактального строения и примесной энергетической топологии нанопористых биоуглеродов на эффективность накопления энергии на их границе с электролитом. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко. – Львов, 2017.

В диссертационной работе представлены результаты исследований влияния фрактальной структуры и примесной энергетической топологии нанопористых биоуглеродов на эффективность накопления энергии на их границе с электролитом. Для изменения фрактального строения и примесной энергетической топологии нанопористых биоуглеродов были использованы интеркаляционная и ультразвуковая активационные модификации. Установлено, что влияние ультразвукового излучения на процессы поляризации объемного заряда двойного электрического слоя, сформированного на границе раздела нанопористого углерода с электролитом состоит в непосредственном перераспределении примесей и собственных дефектов, и, как следствие в модификации примесной энергетической топологии и влиянии на перколяционную подвижность через ультразвуковую модификацию фрактальной структуры. Введение 3d или 4f металлов в углеродные материалы приводит к увеличению удельной емкости и уменьшению последовательного сопротивления.

**Ключевые слова:** интеркаляция; ультразвуковая модификация; малоугловое рассеяние рентгеновских лучей; диаграммы Найквиста; нанокластер; нанопористый углерод; суперконденсатор.

#### ANNOTATION

**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.

Thesis for the Candidate's Degree of Sciences in Physics and Mathematics, specialty 01.04.110 – physics of semiconductors and dielectrics. – Ivan Franko National University of Lviv. – Lviv, 2017.

The results of research of influence of a fractal structure and impurity energy topology of nanoporous carbons on efficiency of accumulation of energy at their boundary with an electrolyte are presented in dissertation. Intercalation and ultrasonic activation modifications were used to change the fractal structure and impurity energy topology of nanoporous carbons. It was found that the effect of ultrasonic irradiation on the processes of polarization of the bulk charge of a double electric layer formed at the nanoporous carbon and electrolyte interface can be considered as direct redistribution of impurities and intrinsic defects, and as a consequence in the modification of the impurity energy topology and in the effect on percolation mobility through ultrasonic modification of the fractal structure. It was found that the influence of ultrasonic irradiation on the pseudo-capacitive energy accumulation depends on the process conditions: cavitation or precavitation.

The inclusion of 3d or 4f metals into carbon materials causes a drastic increase of the free carriers concentration, which due to the reduction of the Thomas-Fermi screening radius, causes the growth of specific capacitance and the decrease of series resistance.

The physical mechanisms of unlocking the "perfect" polarized carbon-electrolyte interface, which allowed to develop the supramolecular design of desired structures.

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