

АНОТАЦІЯ

Іванічок О.М. Механізми накопичення заряду асиметричними системами на основі вуглецевого матеріалу різної морфології і структури. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2024.

Дана дисертаційна робота присвячена отриманню пористих вуглецевих матеріалів та дослідженню можливості їх застосування в якості електродів електрохімічних конденсаторів симетричного та асиметричного типу; вивченню впливу структурно-морфологічних характеристик отриманих вуглецевих матеріалів на механізми накопичення заряду в асиметричних електрохімічних конденсаторах.

Обґрунтування актуальності обраної теми дисертаційного дослідження, мета дослідження, основні завдання, наукова новизна і практична цінність роботи висвітлені у вступі.

У першому розділі представлено критичний огляд літературних джерел щодо сучасного стану наукових досліджень у галузі енергетики і відновлюваних джерел енергії. Проаналізовано переваги та недоліки пристроїв накопичення енергії та представлено їх класифікацію за механізмами накопичення заряду в них. Розглянута концепція асиметричних суперконденсаторів на основі вуглецевих електродів та перспективність використання водних електролітів в даних системах.

Способи отримання пористих вуглецевих матеріалів з різними структурно-морфологічними характеристиками та експериментальні методи дослідження їх структури, стану поверхні та їх електрохімічних властивостей висвітлені у другому розділі. Описані основи принципу функціонування для кожного з методів досліджень та загальні характеристики лабораторного обладнання. Висвітлено мету застосування того чи іншого методу

дослідження, зокрема: метод адсорбційної низькотемпературної порометрії запропонований для дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів, скануюча електронна мікроскопія – для отримання зображень високої роздільної здатності та детальної інформації про поверхню вуглецевих матеріалів, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла надає інформацію про молекулярні коливання, які можна використовувати для ідентифікації різних фаз вуглецю, малокутове X-променеве розсіювання – дає інформацію про структуру матеріалів у нано- та мезомасштабі, для визначення елементного вмісту використовується X-променева флуоресцентна спектрометрія, інфрачервона спектроскопія – для ідентифікації функціональних поверхневих груп на поверхні вуглецевих матеріалів, метод імпедансної спектроскопії – для дослідження електрохімічних та електропровідних властивостей вуглецевого матеріалу, гальваностатичне і потенціодинамічне циклювання – для вивчення процесів накопичення заряду в електрохімічних системах та визначення питомих ємнісних характеристик вуглецевих матеріалів і електрохімічних конденсаторів симетричного та асиметричного типу.

Третій розділ присвячений термічній та хімічній методикам отримання пористих вуглецевих матеріалів із рослинної сировини. У розділі представлено результати експериментальних досліджень структури, морфології і поверхні отриманих вуглецевих матеріалів.

На основі аналізу даних адсорбційної порометрії азоту показано, що, в залежності від способу активації вихідної сировини, можна отримати пористі вуглецеві матеріали з питомою поверхнею від 237 до 431 м²/г та необхідним розподілом мікро- і мезопор за розмірами. Представлено результати дослідження впливу температури синтезу вуглецевих матеріалів на їх фрактальну та пористу структуру.

Проведено аналіз спектрів комбінаційного розсіювання світла і встановлено залежність середнього розміру графітових фрагментів від температури синтезу. Показано, що зменшення середнього поперечного

розміру графітових фрагментів від 9,86 нм до 8,02 нм відбувається у процесі карбонізації в діапазоні температур 400 - 800 °С, а підвищення температури карбонізації призводить до зростання розміру графітових частинок. Додаткова термічна активація вуглецевого матеріалу при 400 °С призводить до зменшення як товщини, так і бічних розмірів кристалітів графіту.

Представлено методику термохімічної активації ортофосфорною кислотою вихідної сировини рослинного походження для отримання мезопористих вуглецевих матеріалів з питомою площею поверхні 734 - 1385 м²/г.

У четвертому розділі дисертаційної роботи описані результати дослідження електропровідності та електрохімічних досліджень отриманих пористих вуглецевих матеріалів та симетричних і асиметричних суперконденсаторів, сформованих на їх основі.

Встановлена залежність між температурою карбонізації вихідної сировини і питомим опором вуглецевих матеріалів та розраховані значення питомої провідності для отриманих пористих вуглецевих матеріалів. Показано, що збільшення температури карбонізації вихідної сировини призводить до зростання електропровідності матеріалу.

Методом імпедансної спектроскопії досліджено процеси на межі розділу вуглецевий електрод/електроліт для усіх отриманих вуглецевих матеріалів. Досліджено питомі ємнісні характеристики пористих вуглецевих матеріалів. Показано, що карбонізація біомаси при 800 °С дозволяє отримати вуглецевий матеріал, питома ємність якого при постійному струмі розряду 5-100 мА змінюється в межах 97 - 121 Ф/г; максимальна напруга системи 1 В. Хімічно активовані вуглецеві матеріали за даних режимів тестування демонструють середні значення питомої ємності 122 - 140 Ф/г для вказаних струмів розряду.

Представлено результати комплексного дослідження питомих ємнісних характеристик електрохімічних конденсаторів симетричного та асиметричного типу та показано, що, збільшуючи масу анода для

електрохімічних конденсаторів асиметричної конфігурації, можна збільшити питомі ємнісні характеристики на 15 %.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, активований вуглець, структура, морфологія, адсорбційні властивості, розподіл пор за розмірами, електропровідність, X-променевий дифракційний аналіз, суперконденсатори, імпедансна спектроскопія, гальваностатичний аналіз, вольтамперометрія, питома ємність, водний електроліт.

SUMMARY

Ivanichok O.M. Mechanisms of charge accumulation by asymmetric systems based on carbon material different morphology and structure. – Qualifying Scientific Work on the Rights of Manuscript.

Dissertation submitted for the degree Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural Sciences on the specialty 105 Applied Physics and Nanomaterials. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2024.

This dissertation work is devoted to the preparation of porous carbon materials. Moreover, it is the investigation of the possibility of their use as electrodes of electrochemical capacitors of symmetrical and asymmetrical type; studying the influence of the structural and morphological characteristics of the obtained carbon materials on the mechanisms of charge accumulation in asymmetric electrochemical capacitors.

The introduction highlights the relevance of the chosen topic of the dissertation research, the purpose of the research, the main tasks, the scientific novelty and the practical significance of the work.

The first chapter presents a critical review of literary sources regarding the current state of scientific research in the field of energy and renewable energy sources. The advantages and disadvantages of energy storage devices are analyzed and their classification according to the charge storage mechanisms in them is

presented. The concept of asymmetric supercapacitors based on carbon electrodes and the prospects of using aqueous electrolytes in these systems are considered.

Methods of obtaining porous carbon materials with different structural and morphological characteristics and experimental methods of studying their structure, surface condition, and electrochemical properties are covered in the second chapter. The basics of the principle of operation for each of the research methods and the general characteristics of laboratory equipment are described. Moreover, the purpose of applying one or another research method is highlighted, in particular: The adsorption low-temperature porometry method is proposed for studying the porous structure of carbon materials, scanning electron microscopy - for obtaining high-resolution images and detailed information about the surface of carbon materials. Raman spectroscopy provides information about molecular vibrations, which can be used to identify different phases of carbon, small-angle X-ray scattering - provides information about the structure of materials at the nano- and mesoscale. X-ray fluorescence spectrometry is used to determine the elemental content, infrared spectroscopy to identify functional surface groups on the surface of carbon materials, the method of impedance spectroscopy for studying the electrochemical and conductive properties of carbon material, galvanostatic and potentiodynamic cycling for studying the processes of charge accumulation in electrochemical systems and determining the specific capacitance characteristics of carbon materials and electrochemical capacitors of symmetrical and asymmetrical type.

The third chapter is devoted to thermal and chemical methods of obtaining porous carbon materials from plant raw materials. Furthermore, the section presents the results of experimental studies of the structure, morphology, and surface area of the obtained carbon materials.

Therefore, based on the analysis of nitrogen adsorption porometry data, it is shown that, depending on the method of activation of the raw materials, it is possible to obtain porous carbon materials with a specific surface area from 237 to 431 m²/g and the required size distribution of micro- and mesopores. It is presented

the results of the study influence of the synthesis temperature of carbon materials on their fractal and porous structure.

Therefore, an analysis of Raman light scattering spectra was carried out and the dependence of the average size of graphite fragments on the synthesis temperature was established. It is shown that the decrease in the average cross-sectional size of graphite fragments from 9.86 nm to 8.02 nm occurs in the process of carbonization in the temperature range of 400 - 800 °C, and an increase in the temperature of carbonization leads to an increase in the size of graphite particles. Additional thermal activation of the carbon material at 400 °C leads to a decrease in both the thickness and the lateral dimensions of the graphite crystallites.

The method of thermochemical activation of raw materials of plant origin with orthophosphoric acid for obtaining meso-porous carbon materials with a specific surface area of 734 - 1385 m²/g is presented.

The fourth chapter of the dissertation describes the results of the electrical conductivity and electrochemical studies of the obtained porous carbon materials symmetric and asymmetric supercapacitors application.

The relationship between the carbonization temperature of the raw material and the specific resistance of carbon materials was established, and the specific conductivity values for the obtained porous carbon materials were calculated. It is shown that an increase in the carbonization temperature of the raw material leads to an increase in the electrical conductivity of the material.

The processes at the carbon electrode/electrolyte interface were investigated by impedance spectroscopy method for all samples. Moreover, the specific capacitive characteristics of porous carbon materials were studied. It is shown that the carbonization of biomass at 800 °C makes it possible to obtain carbon material, the specific capacity varies between 97 and 121 F/g at a constant discharge current of 5-100 mA; the maximum voltage of the system is 1 V. Additionally, chemically activated carbon materials under these test modes demonstrate average values of specific capacity of 122 - 140 F/g for the indicated discharge currents.

It should be noted that, the results of a complex study of the specific capacitance characteristics of electrochemical capacitors of symmetrical and asymmetrical type are presented and it is shown that by increasing the mass of the anode for electrochemical capacitors of asymmetric configuration, it is possible to increase the specific capacitance characteristics by 15%.

Keywords: porous carbon material, activated carbon, structure, morphology, adsorption properties, pore size distribution, fractal, electrical conductivity, X-ray diffraction analysis, supercapacitors, impedance spectroscopy, galvanostatic analysis, voltammetry, specific capacity, aqueous electrolyte.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті, що індексується в міжнародних наукометричних базах:

1. Ivanichok, N., Kolkovskyi, P., Ivanichok O., Rachiy, B., Borchuk, D., Poveda, R., Ilnitsky, N., Boychuk, V. (2023). Fractal characteristics of porous carbon materials obtained from walnut shells. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 31(9), 828-832.

DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2023.2211696>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85159127601&origin=resultslist>

2. Ivanichok, N. Ya., Ivanichok, O. M., Kolkovskyi, P. I., Rachiy. B. I., Sklepova, S.-V. Kulyk, Yu. O., Bachuk, V. V. (2022). Porous Structure of Carbon Materials Obtained from the Shell of Walnuts. *Physics and Chemistry of Solid State* 23(1), 172-178.

DOI: <https://doi.org/10.15330/PCSS.23.1.172-178>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85128462134&origin=resultslist>

3. Ostafiychuk, B. K., Ivanichok, N. Y., Sklepova, S.-V., Ivanichok, O. M., Kotsyubynsky, V. O., Kolkovskyi, P. I., Budzulyak, I. M., Lisovskiy, R. P. (2022). Influence of plant biomass activation conditions on the structure and electrochemical properties of nanoporous carbon material. *Materials Today: Proceedings*, 62, 5712.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.486>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85127575750&origin=resultslist>

4. Ivanichok, N. Ya., Ivanichok, O. M., Rachiy, B. I., Kolkovskyi, P. I., Budzulyak, I. M., Kotsyubynsky, V. O., Boychuk, V. M., Khrushch, L. Z. (2021). Effect of the carbonization temperature of plant biomass on the structure, surface condition and electrical conductive properties of carbon nanoporous material. *Journal of physical studies*. 25(3), 3801.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.25.3801>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85118931788&origin=resultslist>

Публікації в збірках наукових конференцій:

5. Ivanichok, O., Ivanichok, N., Kolkovskyi, P., Budzulyak, I., Rachiy, B., Lisovskiy, R. (September 2021). *Preparation, structural and morphological characteristics of nanoporous carbon materials*. 2021 IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021). Odesa, Ukraine.

DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568579>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85126586037&origin=resultslist>

6. Kolkovskyi, P. I., Rachiy, B. I., Kolkovska, H. M., Ivanichok, O. M., Bushkova, V. S., Kolkovskyi, P. I., Ivaniv, I. I., Rachiy, B. I., Borchuk, D. S., Kovtonyuk, V. A. (9-14 October 2023). *Electrophysical Properties of Manganese Dioxide Various Modifications and Composites based on α - MnO₂/C and β - MnO₂/C*. XIX International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine.

7. Ivanichok, O. M., Ivanichok, N. Ya., Kolkovskyi, P. I., Rachiy, B. I., Mandzyuk, V. I. (9-14 October 2023). *Porous structure of thermally activated carbon material*. XIX International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Ivano-Frankivsk, Ukraine.

8. Іванічок, Н., Іванічок, О., Склепова, С.-В., Колковський, П., Рачій, Б., Лісовський, Р. (November 29-30, 2022). *Моделювання імпедансних спектрів, отриманих для системи пористий електрод/електроліт*. International Conference on Innovative Solutions in Software Engineering (ICISSE), Ivano-Frankivsk, Ukraine. [E-book]

9. Ivanichok, O. M., Ivanichok, N. Ya., Ivaniv, I. I., Kolkovskyi, P. I., Rachiy, B. I. (25-27 August 2022). *Electrochemical properties of carbon material obtained from walnuts* International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022). Lviv, Ukraine.

10. Ivanichok, N. Ya., Ivanichok, O. M., Rachiy, B. I. (11-16 October 2021). *Porous structure of carbon materials obtained from the shell of walnuts*. XVIII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine.

11. Іванічок, Н. Я., Іванічок, О. М., Рачій, Б. І., Мандзюк, В. І. (25-27 травня 2021). *Вплив температури карбонізації на електропровідність вуглецевих матеріалів*. III Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики» (FMIE-2021). Київ, Україна.

12. Іванічок, О. М., Іванічок, Н. Я., Рачій, Б. І., Будзуляк, І. М. (5-7 квітня 2021). *Вплив температури карбонізації на пористу структуру вуглецевого матеріалу*. Лашкарьовські читання 2021. Київ, Україна.

13. Іванічок, О., Іванічок, Н., Рачій, Б. (18-20 травня 2021). *Отримання вуглецевого нанопористого матеріалу із шкарлупи волоських горіхів*. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА–2021». Львів, Україна.