

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Іванічок Олег Миколайович

УДК:538.971+541.13+544.636

ДИСЕРТАЦІЯ
МЕХАНІЗМИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ АСИМЕТРИЧНИМИ
СИСТЕМАМИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ РІЗНОЇ
МОРФОЛОГІЇ І СТРУКТУРИ

105 Прикладна фізика та наноматеріали

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.М. Іванічок

Науковий керівник
доктор фізико-математичних наук,
професор Будзуляк Іван Михайлович

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 мезо-пористих 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., Kolkovskyy, 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	14
ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ФОРМУВАННЯ АСИМЕТРИЧНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ.....	21
1.1. Асиметричні конденсатори як конструктивне рішення для збільшення енергії і потужності електрохімічних конденсаторів	21
1.1.1. Принцип роботи електрохімічних конденсаторів з подвійним електричним шаром.....	25
1.1.2. Асиметричний і гібридний електрохімічні конденсатори.....	28
1.2. Структура та фізико-хімічні властивості електродного матеріалу для асиметричних конденсаторів.....	31
1.2.1. Електроди з ємнісним механізмом накопичення заряду.....	31
1.2.2. Псевдоємнісні електроди.....	35
1.3. Електроліти, що використовуються в електрохімічних конденсаторах.....	39
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	42
2.1. Методи активації пористих вуглецевих матеріалів.....	42
2.2. Адсорбційна порометрія як метод дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів.....	47
2.3. Скануюча електронна мікроскопія.....	54
2.4. Метод комбінаційного розсіювання світла для дослідження вуглецевих матеріалів.....	56
2.5. Малокутове X-променеве розсіювання.....	57
2.6. Метод X-променевого флуоресцентного аналізу.....	60
2.7. Інфрачервона спектроскопія.....	61
2.8. Особливості методу імпедансної спектроскопії для дослідження	

електрохімічних та електропровідних властивостей вуглецевого матеріалу.....	62
2.9. Гальваностатичний заряд/розряд і циклічна вольтамперометрія...	66
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ.....	68
3.1. Структура та морфологія пористого вуглецевого матеріалу, отриманого внаслідок термічної карбонізації.....	68
3.2. Еволюція пористої структури вуглецевого матеріалу внаслідок термічної активації.....	87
3.3. Структурно-морфологічні особливості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих методом термохімічної активації ортофосфорною кислотою.....	97
РОЗДІЛ 4. ПИТОМІ ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПРИСТРОЇВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	106
4.1. Питома електропровідність пористих вуглецевих матеріалів.....	106
4.2. Електрохімічна поведінка пористих вуглецевих матеріалів у водному електроліті.....	116
4.3. Процеси накопичення заряду в асиметричних системах, сформованих на основі пористих вуглецевих матеріалів	131
ВИСНОВКИ.....	138
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	140
ДОДАТКИ.....	161

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПЕШ – подвійний електричний шар

ЕК – електрохімічний конденсатор

АСК – асиметричний суперконденсатор

ВМ – вуглецевий матеріал

ПВМ – пористий вуглецевий матеріал

ВЕТ – Brunauer-Emmett-Teller (метод Брунауера-Еммета-Теллера)

ВЖН – Barrett-Joyner-Halenda (метод Баррета-Джойнера-Халенда)

DFT – теорія функціоналу густини

КРС – комбінаційне розсіювання світла

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

SAXS – малокутове X-променеве розсіяння

EIS – електрохімічна імпедансна спектроскопія

ERS – еквівалентний послідовний опір

ЦВА – циклічна вольтамперометрія

ЕЕС – еквівалентна електрична схема

ВСТУП

Актуальність теми. Виробництво та зберігання чистої відновлюваної енергії стало однією з найбільш досліджуваних, але складних тем за останні десятиліття. Нагальна потреба у виробництві зеленої енергії та ефективному накопиченні енергії ще більше актуалізується через брак звичайних джерел енергії та постійне погіршення стану навколишнього середовища. Хоча багато видів природної енергії, такі як сонячна, вітрова та енергія води, вважалися перспективними джерелами енергії для наступних поколінь, електрохімічні накопичувачі енергії, такі як суперконденсатори та акумуляторні батареї, домінують у рішеннях для передачі та зберігання відновлювальної енергії. На сьогоднішній день ці пристрої комерціалізовані та застосовуються в широкому діапазоні галузей промисловості, починаючи від портативної електроніки і закінчуючи військовим та аерокосмічним транспортом.

Електрохімічні конденсатори (ЕК) – це накопичувачі енергії, які забезпечують високу питому потужність, але для них є характерною низька питома енергія в порівнянні з батареями. Проте, на відміну від батарей, електрохімічні конденсатори мають тривалий термін експлуатації та ширший робочий температурний діапазон для ефективного їх використання, відкриваючи нові сфери, де застосування традиційних джерел економічно не вигідне або взагалі неможливе. Що стосується їх обмеженої питомої енергії, то одним із шляхів вирішення даної проблеми є використання асиметричної конфігурації електродів, де кожен електрод працює в межах свого вікна потенціалів, надаючи максимальну вихідну напругу електрохімічної системи. Асиметрична конфігурація може полягати або в поєднанні двох різних пористих вуглецевих матеріалів в одному пристрої, або у використанні одного і того ж пористого вуглецевого матеріалу в обох електродах, але з різною масою електродів. У першому випадку, використовуючи активоване вугілля з оптимізованою морфологією поверхні для кожного електрода, робочу напругу суперконденсаторів на основі кислот можна збільшити до

1,6 В. При використанні нейтральних водних електролітів електрохімічні конденсатори можуть досягти ще вищого значення робочої напруги.

Також слід зазначити, що конструкція електрохімічної комірки, що передбачає асиметрію електродів за масою, виготовлених з того самого матеріалу, є найбільш економічним і менш вибагливим підходом для максимізації питомої енергії ЕК. Оскільки потрібно лише використання різних мас для кожного електрода, то його можна легко використати в лабораторії та при промисловому виготовленні суперконденсаторів. Цей підхід реалізується в три етапи: 1) проведення електрохімічних досліджень пористого вуглецевого матеріалу в потенціальних вікнах, в яких вони будуть працювати в конденсаторі як позитивний чи негативний електрод, 2) визначення як гравіметричної ємності, так і вікна електрохімічної стійкості для кожного електрода, та 3) регулювання масового співвідношення позитивного та негативного електродів для максимальної продуктивності і електрохімічної стійкості обох електродів, таким чином, максимізуючи робочу напругу комірки. Проте, для отримання високих результатів слід ретельно вивчити кінетику електродних процесів в асиметричній системі. Тому, встановлення механізмів накопичення заряду в асиметричних електрохімічних системах – асиметричних суперконденсаторах, сформованих на основі вуглецевих наноматеріалів та з'ясування впливу морфології і структури електродних матеріалів на експлуатаційні характеристики асиметричних суперконденсаторів є важливими науковими і практичними проблемами, на вирішення яких спрямована дана робота.

Метою дисертаційного дослідження є встановлення взаємозв'язків між умовами активації, структурно-морфологічними характеристиками пористих вуглецевих матеріалів та питомими ємнісними і енергетичними параметрами електрохімічних конденсаторів симетричної і асиметричної конфігурації, сформованих на їх основі; з'ясувати особливості перебігу електрохімічних процесів в асиметричних конденсаторах, сформованих на основі отриманих матеріалів.

У відповідності до поставленої мети сформульовано наступні **завдання** дослідження:

- відпрацювати методику активації пористого вуглецевого матеріалу з біомаси з наперед заданими характеристиками пористої структури;
- дослідити вплив умов активації на структуру, стан поверхні та електропровідні властивості отриманих вуглецевих наноматеріалів;
- встановити взаємозв'язок між структурними характеристиками та процесами накопичення заряду в електрохімічній системі вуглецевий електрод/водний електроліт;
- сформувати електрохімічні системи симетричного та асиметричного типу, вивчити механізми накопичення заряду в даних системах, визначити їх питомі ємнісні та енергетичні характеристики.

Об'єкт дослідження – структура і морфологія пористих вуглецевих матеріалів та процеси накопичення заряду в електрохімічних конденсаторах, сформованих на їх основі.

Предмет дослідження – енергетика і кінетика електродних процесів в електрохімічних системах симетричного та асиметричного типу, сформованих на основі отриманих пористих вуглецевих матеріалів.

Методи дослідження: адсорбційна порометрія, скануюча електронна мікроскопія, комбінаційне розсіювання світла, X-променевиї флуоросцентний аналіз, малокутове X-променеве розсіювання, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, засоби візуалізації та математичної обробки експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Оптимізовані умови і режими отримання пористого вуглецевого матеріалу. Показано, що в залежності від температури та тривалості активації вуглецеві матеріали володіють різною морфологією та розподілом пор за розмірами. Вперше встановлено залежність середнього розміру графітових фрагментів від температури карбонізації і 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.

2. Встановлено, що збільшення тривалості активації ПВМ при 400 °С призводить до зменшення як товщини, так і бічних розмірів кристаліту графіту. Показано, що термічна активація сприяє розвитку його мезопористої структури з відносним вмістом мезопор близько 75-78 % і середнім діаметром пор ~ 5 нм та дозволяє збільшити питому поверхню $S_{\text{ВЕТ}}$ вихідного ПВМ приблизно в 2 рази.

3. З'ясовано, що збільшення температури карбонізації біомаси призводить до зменшення питомого опору отриманого вуглецевого матеріалу більше ніж на 8 порядків.

4. Встановлено, що змінюючи температуру хімічної активації ортофосфорною кислотою вихідної сировини (біомаси), отримано мезопористі вуглецеві матеріали з питомою поверхнею 734 - 1385 м²/г, які володіють питомими ємнісними характеристиками 122 - 140 Ф/г при струмах розряду 5 - 100 мА.

5. Сформовано макети асиметричних електрохімічних конденсаторів та досліджено їх питомі ємнісні характеристики в 33 % водному розчині КОН. Показано, що збільшуючи масу аноду для збалансування заряду, накопиченого на електродах можна покращити питомі ємнісні характеристики електрохімічних конденсаторів на ~ 15 %.

6. Запропоновано методики синтезу та модифікації матеріалів, які можуть використовуватися як електродні матеріали в пристроях накопичення та генерації електричної енергії. Сформовано асиметричні суперконденсатори та показано перспективність використання отриманих вуглецевих матеріалів для даних пристроїв.

Практичне значення дослідження полягає в тому, що запропоновано методи отримання пористих вуглецевих матеріалів, які можуть

застосовуватися для формування електродів електрохімічних конденсаторів симетричного і асиметричного типу.

Особистий внесок здобувача полягає у: плануванні та реалізації методів отримання вуглецевих матеріалів та способів дослідження їх структурно-морфологічних та енергоємнісних характеристик [141, 150, 158]; проведенні аналізу спектрів комбінаційного розсіювання та імпедансних спектрів [141]; аналізі та інтерпретації результатів адсорбційної порометрії [150, 153, 158, 159], проведенні гальваностатичних та потенціодинамічних досліджень, інтерпретації отриманих результатів [159]; візуалізації отриманих даних, написанні та оформленні публікацій [141, 150, 153, 158, 159].

Апробація матеріалів дисертації. Представлені в дисертаційній роботі результати були оприлюднені та обговорювалися на: Міжнародній Фреїківській конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН-XIX (9-14 жовтня 2023 року), International Conference on Innovative Solutions in Software Engineering ICISSE (29-30 November 2022), International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” NANO-2022 (25–27 August 2022), XVIII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (11-16 October 2021), 2021 IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" NAP-2021, (5-11 September 2021), III Міжнародній конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики» FMIE-2021(25-27 травня 2021 року), Лашкарьовських читаннях 2021 (5-7 квітня 2021 року), Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА–2021» (18-20 травня 2021 року)

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 13 наукових публікаціях, зокрема: 4 статті у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus; 1 матеріали конференції у

збірнику, який індексуються наукометричною базою Scopus; 8 тез міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатку. Дисертація викладена на 163 сторінках, містить 84 рисунки, 21 таблицю і 175 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ФОРМУВАННЯ АСИМЕТРИЧНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ

1.1. Асиметричні конденсатори як конструктивне рішення для збільшення енергії і потужності електрохімічних конденсаторів

Через стрімке зростання глобального споживання енергії та світовий демографічний вибух, існує нагальний попит на розробки альтернативних джерел енергії, які є екологічно чистими, дешевими, компактними та ефективними. Нестабільний характер відновлювальних джерел енергії, таких як вітрова та сонячна енергії, гідроелектростанції та інші, перешкоджає їх вибору як стійких енергетичних технологій для найближчого майбутнього. Звичайно, уже протягом декількох десятиліть, стійкі джерела електроенергії, такі як батареї та суперконденсатори, постійно залишатимуться домінуючими енергетичними моделями для світового використання [1-4]. Також було підраховано, що всесвітня мережа виробництва електроенергії буде неперервно зростати протягом наступних десятиліть. Для порівняння з 25,8 трлн кВт·год у 2020 році та до 36,5 трлн кВт·год у 2040 році [5].

Електрохімічні конденсатори (суперконденсатори) – це пристрої накопичення і зберігання електричної енергії, які працюють за принципом заряду/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ), який утворюється на межі розділу електроліт/тверде тіло внаслідок вирівнювання хімічного потенціалу. Основними перевагами суперконденсаторів над акумуляторами є можливість заряджати/розряджати їх при різних напругах, число заряд/розрядних процесів може сягати $\sim 10^6$ циклів, оскільки ці процеси відбуваються без перенесення маси (фарадеєвських реакцій), що характерно для акумуляторів. Суперконденсатори здатні розвивати високу питому потужність, тобто дуже швидко віддавати накопичену енергію. Проте,

недоліком суперконденсаторів є відносно мала питома енергія порівняно з акумуляторами (схема Рагоне – рис. 1.1) [6-13].

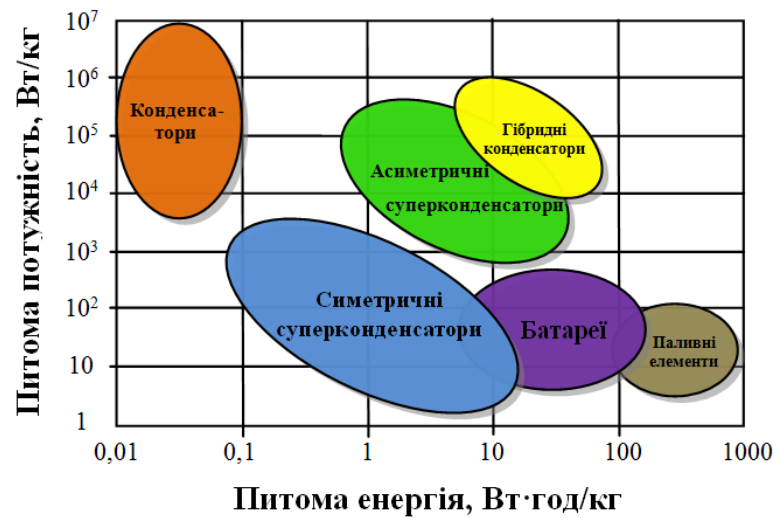


Рисунок 1.1. Діаграма Рагоне, що порівнює густини енергії та потужності різних надсучасних пристроїв накопичення та генерації енергії [13]

Для електродів електрохімічних конденсаторів (ЕК) з ПЕШ основними вимогами є їх висока площа поверхні активного матеріалу, висока швидкість заряду/розряду та добра провідність. Тому, у більшості випадків, використовують електродні матеріали на основі вуглецю (пористий вуглець, вуглецеві нанотрубки, графен та ін.), оскільки вони мають високу площу поверхні, є нетоксичні, можуть володіти контрольованою пористістю, мати хорошу електронну провідність та є доступними у різних формах, таких як нанотрубки, фулерени, порошки, композити, листи та аерогелі [14]. Для збільшення питомої енергії пропонуються так звані псевдоконденсатори, в яких накопичення заряду здійснюється не тільки заряд/розрядом ПЕШ, але і завдяки оборотним реакціям окиснення/відновлення (фарадеївські реакції), які відбуваються на межі розділу електрод/електроліт, а також в об'ємі біля поверхні електрода. Псевдоконденсатори демонструють більшу ємність у порівнянні з електрохімічними двошаровими конденсаторами через додатковий заряд, що передається в межах визначеного потенціалу. Проте, вони, як правило, мають менший термін роботи внаслідок активної деградації

матеріалу в результаті фарадеївських процесів. В якості електродного матеріалу в псевдо конденсаторах широко використовуються оксиди, фториди і сульфідні металів та електропровідні полімери завдяки швидким оборотним окислювально-відновним реакціям, економічній ефективності, технологічності та відносно тривалій циклічній стабільності [15]. Незважаючи на переваги ЕК з ПЕШ та псевдоконденсаторів, їх суттєво низька питома енергія (кількість енергії, що зберігається на одиницю маси) стримує їх широке комерційне застосування у порівнянні з батареями [16-18]. В даний час ЕК в основному використовуються для запуску двигунів внутрішнього згорання, вирівнювання потужності вітрових та сонячних електростанцій та іншому обладнанні, що вимагає великої потужності. Як свідчення їх надійності, NASA використовує суперконденсатори у космічних технологіях, для виконання ремонтних робіт на Міжнародній космічній станції [19]. Однак суперконденсатори використовуються лише як резервні джерела живлення для допомоги акумуляторам в електричних автомобілях, оскільки їх питома енергія не така висока, як батареї [15, 20-22]. Окрім електричних транспортних засобів, суперконденсатори користуються попитом на віддалено розташованих вітрових турбінах, яким потрібні сплески потужності для запуску і регулювання лопатей турбіни під час зміни вітру [23]. Акумулятори не можуть задовольнити ці потреби через тривалий час проходження хімічних реакцій та фізичні зміни активних хімічних речовин, що використовуються для виготовлення даних систем. Крім того, поява гнучких та зручних пристроїв електроніки та оптоелектроніки вимагає мініатюризованих систем накопичення енергії з унікальними перевагами гнучкості та невеликої ваги [9, 24-27]. Отже, існує значний інтерес для подальшого вдосконалення питомої енергії суперконденсаторів для задоволення вказаних потреб.

Безпрограшною є ситуація, коли основні принципи, що лежать в основі функціонування акумуляторів та суперконденсаторів, працюють разом для досягнення спільної мети – більш високої питомої енергії та питомої

потужності. Однією з таких конструкцій є "асиметричні суперконденсатори" (АСК), які, на відміну від традиційних суперконденсаторів, складаються з двох різнорідних електродів, тобто фарадеєвого електрода типу батареї як джерела енергії та електрода конденсатора як джерела потужності. Як правило, в симетричному ЕК на основі водних електролітів робоча напруга обмежена напругою 1 В через термодинамічний потенціал розкладу молекул води. Проте робочу напругу можна збільшити до понад 2,5 В за допомогою органічних електролітів. Однак органічні електроліти іноді токсичні і є екологічно небезпечними для даного застосування. Тому можливим підходом для досягнення вищої робочої напруги для водних електролітів є використання двох різних електродних матеріалів для анода та катода. Причиною збільшення питомої енергії, досягнутої в АСК, є більша робоча напруга U . Питому енергію W можна визначити [28-32]:

$$W = \frac{1}{2}CU^2. \quad (1.1)$$

Для порівняння густини енергії та густини потужності різних накопичувачів енергії наведена діаграма Рагоне (рис. 1.1). Очевидно, що АСК забезпечують значно більшу густину потужності порівняно з батареями, паливними елементами та симетричними суперконденсаторами. Крім того, густина енергії асиметричних пристроїв порівнянна з літій-іонними батареями, що свідчить про їх широке використання для електроніки та пристроїв накопичення енергії наступного покоління. На рис. 1.2 наведено щорічний список публікацій, який демонструє тенденцію до зростання вивчення АСК. Сфери застосування, які вимагають збільшення використання АСК, включають гнучку електроніку, електронне волокно, транспорт тощо [33, 34].

Оскільки принцип роботи ЕК ґрунтується на адсорбції йонів електроліту та на утворенні ПЕШ на поверхні електродів (на межі розділу електрод/електроліт), структура пор у вуглецевих електродах має першочергове значення. З цієї причини було проведено ряд досліджень з використанням різних активованих вуглеців з урахуванням їх питомої площі

поверхні та розподілу пор за розміром [35-38]. У роботі [39] при використанні неводних електролітів внесок площі зовнішньої поверхні, яка переважно зумовлена мезопорами, був у 10 разів більшим, ніж площа поверхні мікропор. Деякі мезопористі вуглеці продемонстрували, що вони забезпечують високі значення питомої ємності ЕК [40].

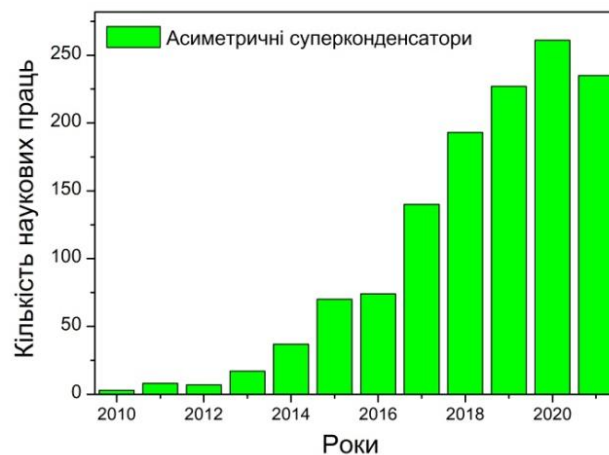


Рисунок 1.2. Зростаюча тенденція до кількості публікацій протягом останнього десятиліття (2010–2021) з ключовим словом пошуку «Асиметричні суперконденсатори» у наукометричній базі Scopus

1.1.1. Принцип роботи електрохімічних конденсаторів з подвійним електричним шаром

Електрохімічні конденсатори, які також називаються суперконденсаторами, ультраконденсаторами, іоністорами або електрохімічними двошаровими конденсаторами, зараз є комерційними пристроями, які виробляються та продаються багатьма компаніями по всьому світу [41, 42]. Доступний широкий спектр пристроїв ємністю від декількох фарад до декількох тисяч фарад. На відміну від діелектричних конденсаторів, максимальна робоча напруга окремих комірок, як правило, знаходиться в діапазоні від 0 В до 2,5-3 В. Основні відмінності від діелектричних конденсаторів – максимальна напруга робочої комірки та порядок значень ємності, що зумовлені різними процесами накопичення заряду. ЕК виготовляються, зазвичай, з двох вуглецевих електродів, кожен з яких нанесений на алюмінієвий

струмоприймач. Найпоширеніші матеріали для комерційних ЕК в основному складаються з різновидів активованих вуглеців, які мають високу питому площу поверхні (1000-2000 м²/г). Їх змішують з струмопровідною добавкою, такою як сажа, яка покращує електронну провідність електрода (активоване вугілля за своєю суттю не є добрим електронним провідником). Для забезпечення механічної стійкості електрода, тобто між зернами вуглецю, а також між вуглецем і струмоприймачем, використовують полімерні зв'язуючі речовини [10, 40, 41].

Зазвичай, комерційні ЕК – це симетричні пристрої з двома однаковими за характеристиками, але різними за знаком електродами (анодом і катодом). Це пов'язано з механізмом накопичення заряду, який виникає при поляризації кожного електрода. Йони з електроліту притягуються кожною зарядженою поверхнею вуглецю: катіони переважно мігрують у бік негативно поляризованого електрода, а аніони – у протилежному напрямку до позитивного, таким чином, створюючи ПЕШ на кожній межі поділу електрод/електроліт (рис. 1.3). Поділ заряду відбувається на невеликій відстані (як правило, < 2 нм) на поверхнях електродів. На відміну від металевих пластин у звичайному діелектричному конденсаторі, йони, що несуть заряди, проникають у пористу структуру активованого вуглецю. Таким чином, ефективна площа поверхні конденсатора набагато перевищує

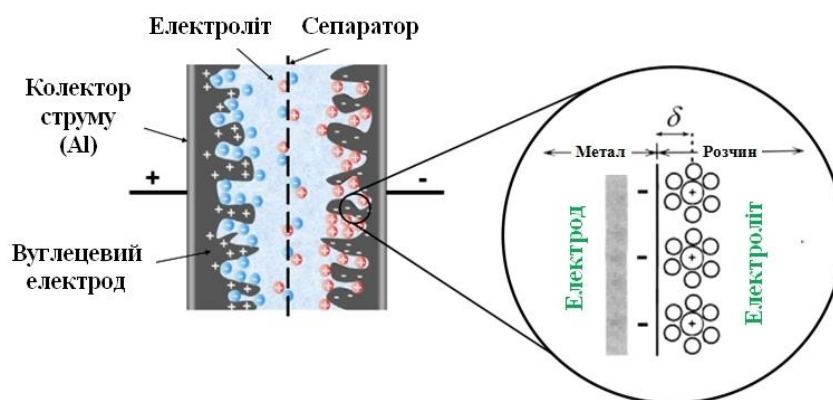


Рисунок 1.3. Схематичне зображення ЕК (ліворуч) та модель ПЕШ (праворуч) [43]

геометричні розміри даного електрода та досить добре відповідає питомій площі поверхні вуглецевого електрода. Ємність конденсатора C можна обчислити згідно рівняння [42]:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot S}{d}, \quad (1.2)$$

де S – площа поверхні електрода, d – товщина діелектрика (відстань між електродами), ε_0 – електрична стала, а ε – діелектрична проникність даного діелектричного матеріалу. Дуже мала товщина ПЕШ і велика площа поверхні вуглецевого електрода, разом з хорошою діелектричною проникністю електроліту, дають великі значення ємності порівняно з діелектричними конденсаторами (як правило, на кілька порядків більше для пристроїв однакового розміру).

Ємність ЕК $C_{ЕК}$ є результатом двох послідовно розташованих ємностей однієї на межі розділу позитивний електрод/електроліт C_+ , а іншої – на межі розділу негативний електрод/електроліт C_- :

$$\frac{1}{C_{ЕК}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}. \quad (1.3)$$

Рівняння (1.3) не обов'язково відображає складні механізми накопичення заряду, що виникають на межі розділу електрод/електроліт. Для більш поглибленого розуміння слід розглядати сучасну теорію, що передбачає вплив розподілу пор за розмірами та часткового розчинення йонів електролітів при попаданні в пори [43-46]. Оскільки вуглецеві електроди не зберігають аніони і катіони однаково, ці два електроди не повинні бути обов'язково однаковими з точки зору масового навантаження. Таким чином, важливо дотримуватися правильної полярності при підключенні ЕК до іншого пристрою.

Незважаючи на високу ємність, яку можна отримати за допомогою ЕК, вони демонструють напругу в комірці, яка на один-два порядки менша за робочу напругу більшості діелектричних конденсаторів. Таким чином, приріст густини енергії для ЕК приблизно рівний відповідному значенню для діелектричних конденсаторів. Напруга ЕК залежить від вибору електролітичної системи та визначається такими електрохімічними процесами, як

розкладання електроліту на вуглецевих електродах з подальшою реакцією виділення газу, а також окислення вуглецевих электродів. Органічні електроліти дозволяють досягти максимальної робочої напруги 6 В для сучасних ЕК, тоді як водні електроліти зазвичай забезпечують робочу напругу $\sim 1-1,2$ В.

1.1.2. Асиметричний і гібридний електрохімічні конденсатори

Немає єдиної думки щодо використання термінів «гібридний» і «асиметричний» ЕК [47-49]. Поєднання в одному пристрої суперконденсаторного електрода, який зберігає заряд за рахунок утворення подвійного електричного шару, і псевдоємнісного електрода, який накопичує енергію за рахунок швидких поверхневих окислювально-відновних реакцій, було запропоновано Конвеєм [48]. Такі гібридні пристрої демонструють підвищену густину енергії завдяки вищій ємності псевдоємнісного елемента у водному електроліті, хоча одночасно з цим спостерігається зниження густини потужності та тривалості циклювання.

З іншого боку, поєднання в одній комірці двох вуглецевих электродів з різною електрохімічною поведінкою називається «асиметричним» пристроєм [49]. У цій конфігурації отриманий елемент може виграти від комбінації двох матеріалів, які мають кращі характеристики в певній ролі, як позитивного, так і негативного електрода суперконденсатора. Таким чином можна досягти підвищення значень робочих напруг або ємностей. Коли вуглецеві електроди виготовляються з однакового матеріалу, але різної кількості (тобто маса або товщина електрода) для позитивного і негативного электродів, отримана комірка також називається «асиметричною», а причини дисбалансу маси электродів знову однакові, тобто отримання покращеної продуктивності електрохімічної комірки, ніж досягнуте для аналогічної симетричної системи [50].

Густина енергії W (Вт·год/кг) суперконденсатора, де вся енергія зберігається виключно ємнісним способом, визначається питомою ємністю C_{sp} (Ф/г) комірки та робочою напругою U (В) :

$$W = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_{sp}}{3600} \cdot U^2. \quad (1.4)$$

Питому ємність ЕК можна виразити через питому ємність позитивного C_{sp+} та негативного C_{sp-} електродів [49]:

$$\frac{w_+ + w_-}{C_{sp}} = \frac{w_+}{C_{sp+}} + \frac{w_-}{C_{sp-}}, \quad (1.5)$$

де w_+ і w_- – маса позитивного і негативного електродів в грамах відповідно. Кількість заряду Q (Кл), що зберігається в кожному з електродів, має бути однаковою і може бути виражена за допомогою наступних рівнянь [49-51]:

$$Q = C_{sp+} \cdot w_+ \cdot \Delta U_+ = C_{sp-} \cdot w_- \cdot |\Delta U_-|, \quad (1.6)$$

$$\Delta U = \Delta U_+ + |\Delta U_-|, \quad (1.7)$$

де ΔU_+ і ΔU_- (В) є вікном потенціалу позитивного і негативного електродів відповідно під час роботи ЕК. Під час гальваностатичного заряду ЕК (рис. 1.4) потенціал кожного електрода E_+ та E_- (В) можна розрахувати за їхніми потенціалом розімкнутого кола E_{ocp} (В), ємністю та зарядом:

$$E_+ = E_{ocp} + \Delta U_+ = E_{ocp} + \frac{Q}{C_{sp+} \cdot w_+} = E_{ocp} + \frac{I \cdot t}{C_{sp+} \cdot w_+}, \quad (1.8)$$

$$E_- = E_{ocp} + |\Delta U_-| = E_{ocp} + \left| \frac{Q}{C_{sp-} \cdot w_-} \right| = E_{ocp} + \left| \frac{I \cdot t}{C_{sp-} \cdot w_-} \right|. \quad (1.9)$$

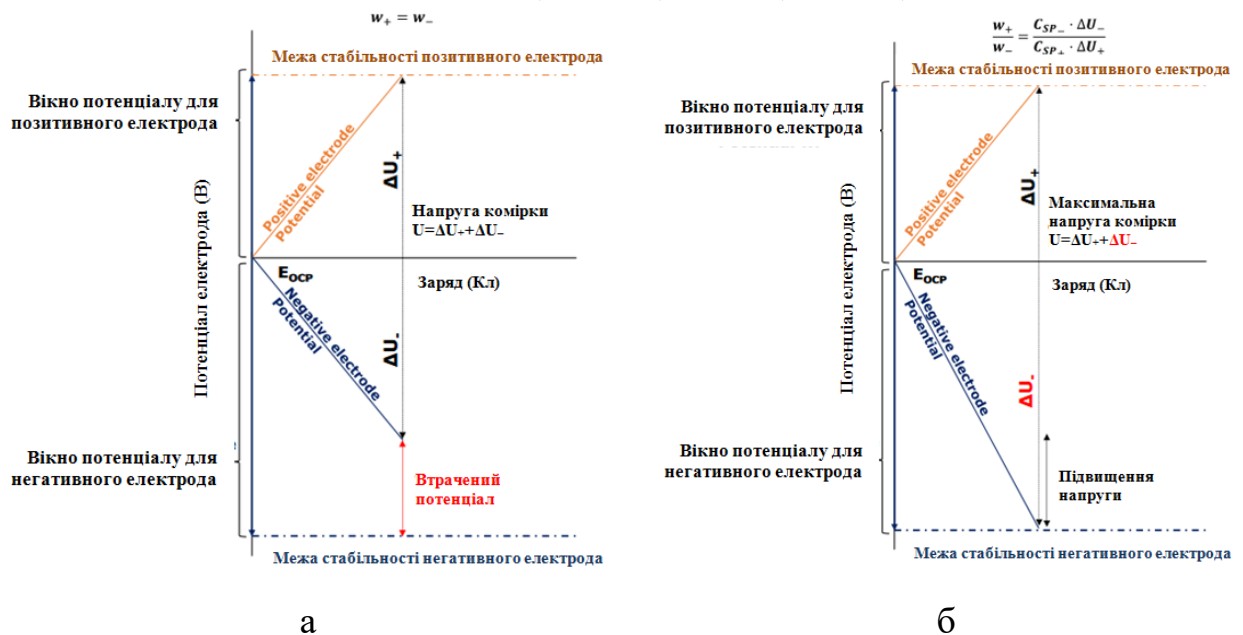


Рисунок 1.4. Схема зв'язку електродних потенціалів, напруги та заряду в симетричному (а) та асиметричному (б) ЕК [49]

В окремому випадку симетричної конфігурації з однаковими значеннями ємності можна вважати, що $\Delta U_+ = |\Delta U_-|$. Зазвичай, область потенціальної стабільності електродів різна для позитивного та негативного електродів, а, отже, очікується, що межі потенціалу для одного з електродів буде досягнуто раніше, утворюючи втрачену область потенціалу для протилежного електрода [51].

Розглянута вище концепція «асиметричного» ЕК, з урахуванням рівняння (1.6), дозволяє отримати масове співвідношення для електродів асиметричної електрохімічної системи:

$$\frac{w_+}{w_-} = \frac{C_{sp-} \cdot |\Delta U_-|}{C_{sp+} \cdot \Delta U_+}. \quad (1.10)$$

Для забезпечення оптимального результату при реалізації цієї стратегії обов'язковим є точне визначення меж потенційної стабільності електродів. Також важливо правильно виміряти потенціал відкритого кола електродів. Питомі ємності повинні бути визначені в потенціальних вікнах, починаючи від потенціалу відкритого кола та граничного потенціалу стабільності кожного електрода. Успішною реалізацією даної стратегії можна збільшити робочу напругу комірки, змусивши обидва електроди досягти потенціалу, близького до їх меж стабільності, як показано на рис. 1.4. Прикладом успішної реалізації концепції АСК є робота Чае та Чена, у якій представлено розробку цього типу суперконденсатора у водному електроліті та досягнуто значення робочої напруги 1,9 В [51], та робота Стейті та інших, які оптимізували масове співвідношення ксерогелевих вуглецевих електродів для ЕК для досягнення робочої напруги 1,8 В у водному розчині сульфату натрію [52].

На відміну від АСК, гібридні електрохімічні конденсатори включають електрод батарейного типу (фарадеївський електрод) та ємнісний електрод. Зазвичай, в якості електрода з ємнісним механізмом накопичення заряду використовують пористий активований вуглецевий матеріал. На перший погляд, профіль гальваностатичного заряду/розряду такої гібридної комірки

(рис. 1.5 (а)) подібний до профілю заряду/розряду ЕК з ПЕШ. Наявність ємнісного електрода в гібридній електрохімічній системі забезпечує лінійний нахил зарядної/розрядної кривої, а фарадеївський електрод – забезпечує плоске плато при заряді/розряді пристрою (рис. 1.5 (б)).

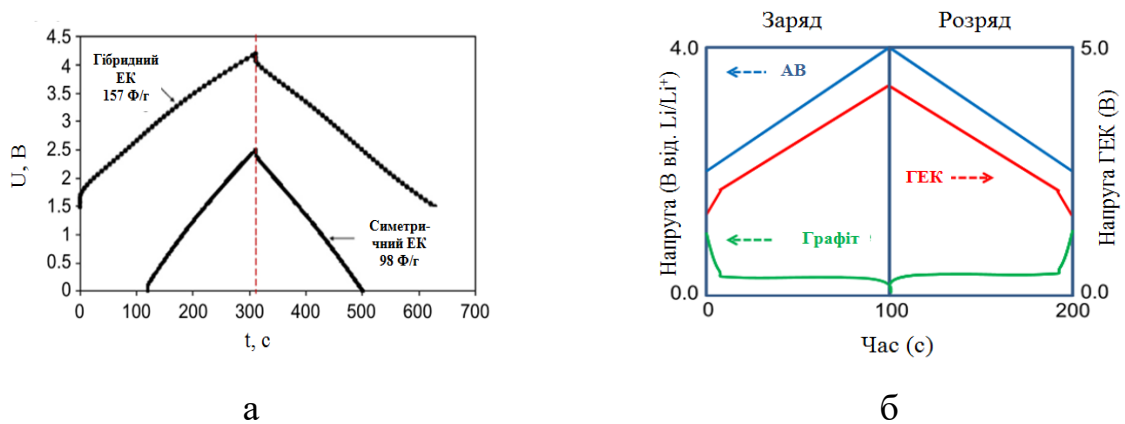


Рисунок 1.5. а) Порівняння профілів гальваностатичного заряду/розряду симетричного ЕК на основі активованого вуглецю та гібридного ЕК (вуглець/графіт) [53]; б) схематичне зображення заряду/розряду для позитивного вуглецевого електроду, негативного графітового електроду та комірки гібридного ЕК у органічному електроліті [42]

Таким чином, наявність електрода батарейного типу забезпечує більшу ємність гібридного ЕК, ніж для симетричного, у якому використовують два ємнісні вуглецеві електроди; фарадеївський електрод також визначає мінімальну напругу, при якій комірку можна експлуатувати; максимальна робоча напруга комірки визначається фарадеївським електродом та електрохімічним вікном, в якому працює ємнісний вуглецевий електрод [42].

1.2. Структура та фізико-хімічні властивості електродного матеріалу для асиметричних конденсаторів

1.2.1. Електроди з ємнісним механізмом накопичення заряду

В якості ємнісних електродів для ЕК найчастіше використовують різні типи вуглецевого матеріалу (ВМ) [12]. Не всі з них є перспективними для даного застосування з точки зору ємності, електропровідності, густини, питомої поверхні, розподілу пор за розмірами та багатьох інших характеристик. Дослідження самого вуглецевого електроду без конкретного

електроліту, в якому він може працювати, не є цілісним та інформативним в повній мірі. Оскільки ємність окремого вуглецевого електрода пов'язана з його здатністю при поляризації притягувати якомога більше йонів близько до своєї поверхні, то поверхня, доступна для йонів електроліту, повинна бути одним з основних параметрів вибору ВМ. Ця доступна поверхня сильно пов'язана з розподілом пор за розміром ВМ. Практично, щоб отримати високу ємність, більша частина поверхні, виміряна методом адсорбції азоту, повинна бути доступною для електроліту, що проникає в пористу структуру, коли матеріал випробовується як електрод в пристрої. Проте, якщо пористість ВМ є доступною для йонів, але «архітектура» його пор є несприятливою для швидкої дифузії йонів, то поверхня електрода буде доступна лише при низьких швидкостях циклювання, що вплине на потужність електрода [42].

Ці важливі властивості можна дослідити лише шляхом підготовки та випробування вуглецевого електрода в триелектродній комірці з електродом порівняння (наприклад, Ag/AgCl у насиченому розчині KCl , Hg/HgO в KOH) і допоміжним електродом. За допомогою такої комірки та методу циклічної вольтамперометрії можна дослідити робоче вікно електрохімічного потенціалу даного вуглецевого електрода, ємність вуглецевого електрода (як правило, питому ємність) та здатність електрода до швидкої зміни потенціалу (швидкість сканування) [54].

Оскільки вуглецеві електроди зберігають заряди в ПЕШ, вони повинні мати лінійну залежність напруги у всьому досліджуваному потенціальному вікні від кількості накопиченого заряду. Це призводить до квазіпрямокутних циклічних вольтамперограм. Це означає, що під час сканування потенціалу, при постійній швидкості сканування, вимірюваний струм є постійним.

Для дослідження фізико-хімічних властивостей вуглецевого електрода слід віддавати перевагу електродам з низькою масою (зазвичай від декількох мікрограмів до декількох міліграмів на квадратний сантиметр) [55]. Оцінка властивостей ВМ в триелектродній комірці та оцінка продуктивності того

самого матеріалу в електроді для повного пристрою – це дві різні речі, які вимагають різних експериментальних підходів. В останньому випадку підготовка електрода є дуже важливою та, ймовірно, вимагає додаткової оптимізації для визначення необхідної струмопровідної добавки, зв'язуючої речовини, струмовідводу для оцінки його продуктивності.

Щоб уникнути складної внутрішньої пористої структури ВМ, надають перевагу ВМ з великою питомою площею поверхні та низькою пористістю [12]. Дійсно, вуглецеві наноматеріали, такі як нульвимірні (0D) (вуглецеві квантові точки, цибулиноподібні вуглеці), одновимірні (1D) (вуглецеві нанотрубки або нановолокна) і двовимірні (2D) (графен) теоретично створюють легкодоступну поверхню для йонів, вирішуючи, таким чином, проблему звивистості. Наприклад, тонкоплівкові електроди на основі цибулиноподібного ВМ демонструють квазіпрямокутну форму вольтамперограм при високих швидкостях сканування (рис. 1.6 (а)) [56]. Така ж поведінка спостерігається для графену (рис. 1.6 (б)) [57], але дещо в меншій мірі.

Карбід вуглецю був запропонований як тривимірний (3D) вуглецевий матеріал, який може значно покращити питому ємність ЕК [43, 58]. Однак їх синтез вимагає використання специфічних методик, які не є безпечними, таких як хлорування прекурсорів карбіду перехідного металу. Карбід вуглецю (рис. 1.6 (в)) [58], активний вуглець (рис. 1.6 (г)) [59] та шаблонні мезопористі ВМ [60], в основному мають площу поверхні, яка визначається власною пористістю. Їх велика площа поверхні та відповідна висока питома ємність є технологічно цікавими, але продуктивність при високій швидкості циклювання може бути порушена, а їх низька густина ($0,8 \text{ г/см}^3$) обмежує питому за об'ємом ємність [42].

Окрім вуглецевих, було розглянуті ще деякі матеріали як ємнісні електроди, придатні для ЕК. У роботі [61] як ємнісні електроди були описані тонкі плівки нітриду титану (TiN) (рис. 1.7(а)). Через хорошу електропровідність їх можна використовувати як активні матеріали, так і струмоприймачі. Однак не можна однозначно виключати роль катіонів титану у процесі

накопичення заряду та стверджувати про чисто ємнісну поведінку даних матеріалів [62].

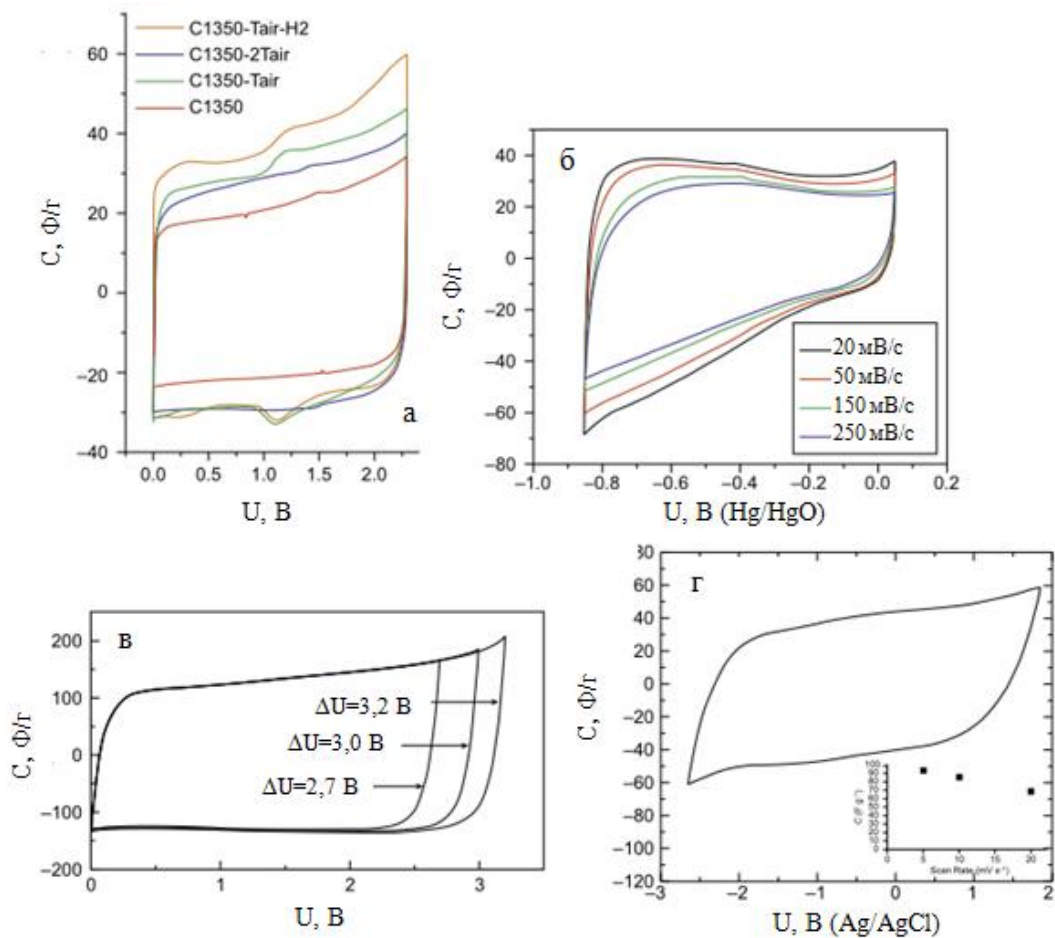


Рисунок 1.6. Циклічні вольтамперограми для різних вуглецевих електродів: а) модифікованих різними способами обробки цибулиподібних вуглеців при швидкості сканування 20 mV/c [56], б) графенові нанолісти у водному розчині КОН (30 мас.%) [57], в) карбідний вуглець (отриманий з Mo_2C) при швидкості сканування 1 mV/c [58]; г) активований вуглець в електроліті PYR14TFSI при 60 °C (20 mV/c) [59]

Наноматеріали на основі кремнію також привернули значну увагу своїми ємнісними властивостями, широким вікном робочої напруги та здатністю до тривалого циклювання (рис. 1.7(б)) [63-65]. Легований кремній має вищу електронну провідність. Запропоновані матеріали на основі кремнію характеризуються різноманітною морфологією – кремнієві нанодроти (Si-NW) [66] та нанодерева (Si-NTrs) [65] чи пористий кремній [67]. У всіх випадках питома ємність знаходиться в межах декількох mF/cm^2 , а типова

прямокутна форма вольтамперограм дозволяє припустити, що дані МА-матеріали демонструють ємнісну поведінку, подібну до вуглецевих електродів.

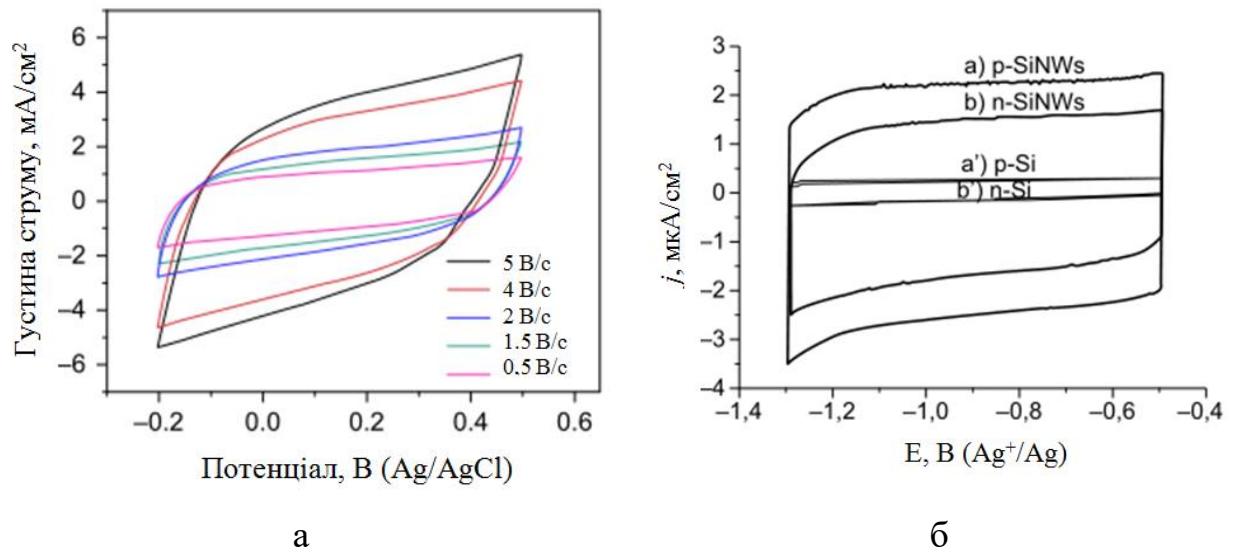


Рисунок 1.7. Циклічні вольтамперограми (а) тонкої плівки TiN в 0,5 М K_2SO_4 [61] та (б) кремнієвих нанодротів в 1 М NEt_4BF_4 в пропіленкарбонаті [66]

Основний інтерес до ємнісних електродів полягає в здатності накопичувати заряд на їх поверхні, а не в основній масі матеріалу. Звичайно, це суттєво обмежує доступну ємність, але забезпечує дуже довгий термін роботи електрода, оскільки він не зазнає хімічних або механічних змін при циклюванні, тому можна досягти мільйонів циклів заряду/розряду без значного зменшення ємності або збільшення опору електрохімічної системи.

1.2.2. Псевдоємнісні електроди

Як було описано вище, ємнісні вуглецеві електроди мають багато переваг при використанні їх в ЕК: 1) сумісність з органічними електролітами, що забезпечує широкий діапазон робочих напруг; 2) широкий спектр морфологій матеріалу (нанотрубки, графенові листи, наночастинки); 3) високу питому ємність (особливо активовані вуглеці); 4) здатність до довготривалого циклювання. Однак електроди на основі вуглецю майже досягли своєї межі з точки зору питомої ємності. Зазвичай, двошарова ємність на поверхні вуглецю становить 15 мФ/см^2 , що досягає максимального значення $\approx 400 \text{ Ф/г}$, якщо врахувати, що теоретична питома площа поверхні графена становить

2630 м²/г. Такі значення ємності не досягалися на практиці для електродів на основі ВМ. Крім того, густина ВМ зазвичай становить менше 1 г/см³, що також обмежує об'ємну густина енергії відповідних пристроїв. Зрештою, зберігання заряду на вуглецевих електродах обмежується їх опором та двошаровим ємнісним механізмом накопичення заряду.

Деякі оксиди металів, такі як RuO₂ або MnO₂, продемонстрували набагато вищу гравіметричну ємність, ніж вуглецеві електроди [68-71]. Через більшу, ніж у ВМ, густина даних матеріалів об'ємна ємність електродів на їх основі є набагато вищою, ніж для вуглецевих електродів. Оскільки багато з таких матеріалів синтезуються у формах, які володіють високою питомою поверхнею, то для них також спостерігається ємність ПЕШ. Проте, головна перевага даних матеріалів полягає в тому, що накопичення заряду відбувається завдяки швидких і оборотних окислювально-відновних (фарадеївських) реакцій на їх поверхні. Ці окислювально-відновлювальні реакції зазвичай включають зміни ступеня окиснення металу всередині оксиду. Термін «псевдоємність» пропонується для опису електрохімічної поведінки таких електродних матеріалів (наприклад, RuO₂ або MnO₂), оскільки вони демонструють електрохімічну поведінку ємнісного електрода (рис. 1.8) [10]. Однак, накопичення заряду відбувається не за суто ємнісним механізмом, а, скоріше за все, паралельно з механізмами перенесення йонів.

Теорія походження слова «псевдоємність» є цікавою, оскільки, побудована за допомогою поєднання грецького префіксу «псевдо» та терміну «ємність». Незважаючи на те, що цей префікс може мати різні значення, у цьому випадку мається на увазі – «майже, наближається чи намагається бути» [42]. Термін «псевдоємність» був створений для опису властивостей електрода, який демонструє електрохімічну поведінку ємнісного електрода, але механізм накопичення заряду якого в першу чергу є фарадеївським [68-72].

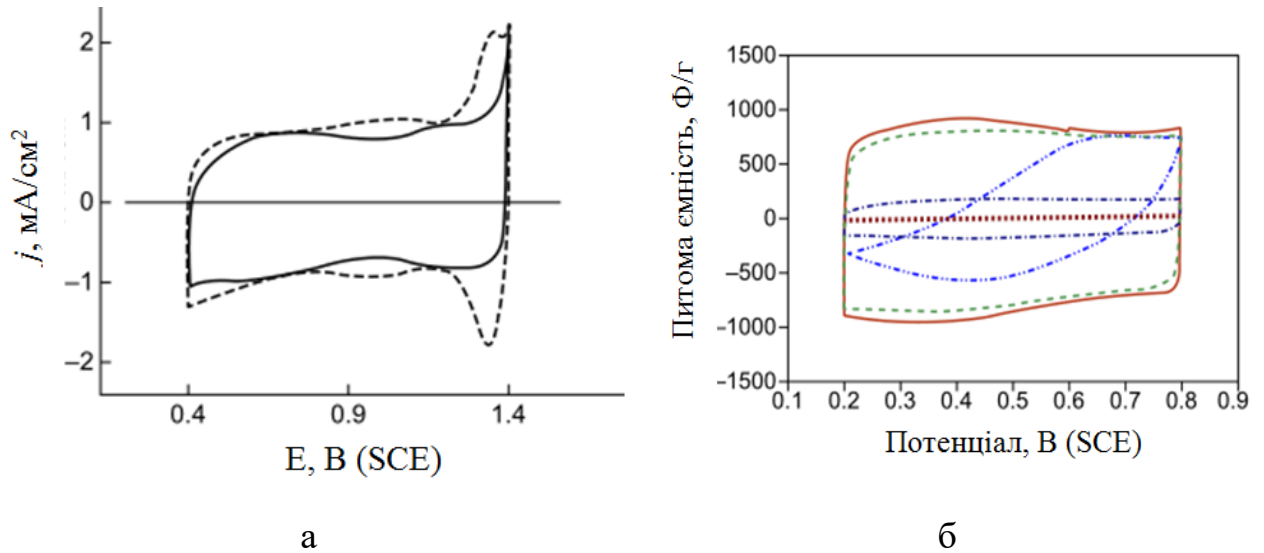


Рисунок 1.8. Циклічні вольтамперограми для: а) RuO_2 -електрода при 20 мВ/с в 1 М розчині HClO_4 (пунктирна лінія) та KOH (суцільна лінія) [72], б) RuO_2 в 0,5 М H_2SO_4 при 2 мВ/с відносно насиченого каломельного електрода (SCE) в залежності від температури прожарювання [73].

У роботі Конвея [10] зазначено, що двошарова ємність виникає внаслідок потенціальної залежності поверхневої густини зарядів, що зберігаються електростатично на межі розділу електрод/електроліт, а псевдоємність виникає на поверхнях електродів, де застосовується зовсім інший механізм накопичення заряду. За своїм походженням він є фарадеївським, включаючи проходження заряду через двошаровий шар, як при зарядці або розряді акумулятора, але ємність виникає через особливу залежність, яка може виникнути з термодинамічних причин між величиною накопичення заряду Δq та зміною потенціалу ΔU , так що похідна $d(\Delta q)/d(\Delta U)$ або dq/dU , що еквівалентно ємності, може бути сформульована та експериментально виміряна за допомогою постійних, змінних або перехідних методів.

Незважаючи на загальноприйняте визначення «псевдоємності», багато фарадеївських електродів на основі оксидів, гідроксидів, сульфідів Ni або Co [74, 75] чи композитних матеріалів, що містять ці сполуки [76], були представлені як псевдоємнісні матеріали. Проте, ці матеріали демонструють чітко виражені окислювально-відновні піки на циклічних вольтамперограмах (рис. 1.9).

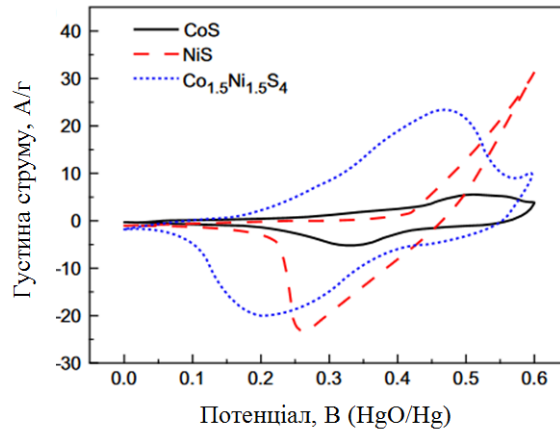


Рисунок 1.9. Циклічні вольтамперограми для електродів на основі CoS, NiS і $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}\text{S}_4$ у 2 М КОН при швидкості сканування 5 мВ/с [76]

Ілюстрації усіх механізмів накопичення заряду в пристроях генерації енергії та їхні електрохімічні профілі схематично показано на рис. 1.10.

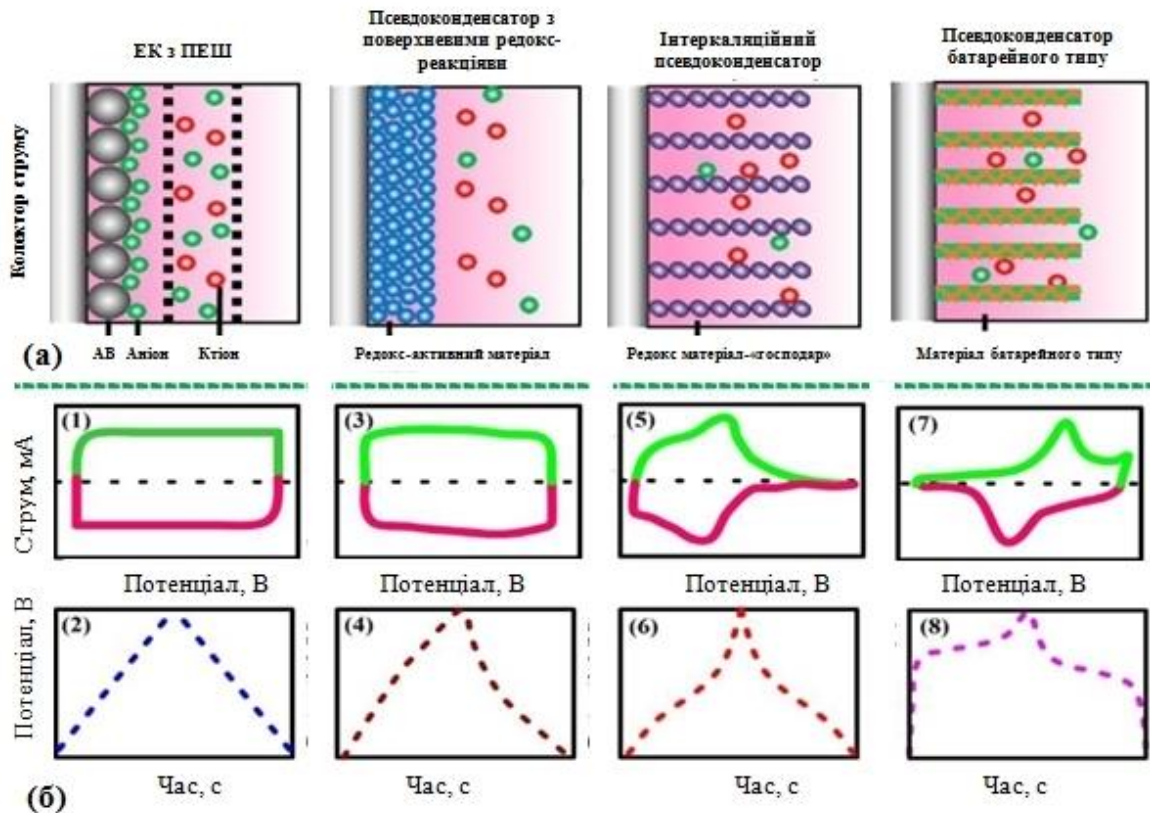


Рисунок 1.10. Схематичне зображення механізмів накопичення енергії в суперконденсаторах (а). Електрохімічні профілі: 1-2) ємність ПЕШ, 3-4) внутрішня псевдоємність, 5-6) інтеркаляційна псевдоємність і 7-8) зовнішня псевдоємність (б) [77]

1.3. Електроліти, що використовуються в електрохімічних конденсаторах

Електроліти, які використовуються в ЕК, можна розділити на три класи: 1) водні (розчини кислот, основ і солей), 2) органічні та 3) йонні рідини. Кожен електроліт був інтенсивно вивчений і широко визнано його плюси і мінуси [78]. Їх характеристики подано в табл. 1.1. Йонні рідини негорючі, нетоксичні та мають вищу робочу напругу, ніж їхні аналоги. Серйозними недоліками йонних рідин є їх дуже висока (часто непомірно висока) поточна вартість і відносно низька рухливість йонів при кімнатній температурі та нижче, що обмежує швидкість заряду/розряду ЕК на їх основі.

Таблиця 1.1

Характеристики електролітів для ЕК

Електроліт	Водні середовища	Органічні середовища	Йонна рідина
Провідність, мСм/см	~ 800	~ 20	~ 10
Діапазон напруги, В	1-1,6	2,5-3,7	> 3
Густина енергії, кВт·год /кг	~ 10	~ 30	~ 60
Густина потужності, кВт/кг	~ 5	~ 10	~ 20
Рівень безпеки	Високий	Низький	Високий
Ціна	Низька	Висока	Висока

Перевагами використання водних електролітів є їх низька вартість, безпека, висока йонна провідність та з ними можна працювати у вологому середовищі. Однак їх недоліки включають вузьке електрохімічне вікно та корозію електродів ЕК, що спостерігається при вищих температурах і напругах (особливо для кислотних електролітів, таких як розчини H_2SO_4), що обмежує термін роботи ЕК та сприяє саморозряду пристрою. За ціною, діапазоном робочих напруг і часом заряду/розряду органічні електроліти займають проміжну ланку між водними електролітами і йонними рідинами. ЕК на основі органічного електроліту забезпечують термін роботи понад 500000 циклів і використовуються в більшості комерційних ЕК. Крім того,

ЕК з органічними електролітами набагато менш горючі, ніж літій-іонні батареї.

Широка різноманітність фізичних і хімічних процесів у системах накопичення енергії глибоко пов'язана з властивостями розчинів електролітів. В ЕК процес заряду/розряду залежить не тільки від валентності йонів або концентрацій, але також від властивостей йонів [79]. Як правило, йони рухаються під дією сил, що є результатом градієнта хімічного потенціалу або електричного поля, створеного рухом протилежно заряджених йонів [80]. Отже, ефект взаємодії йон/йон та йон/розчинник відіграє вирішальну роль у перенесенні заряду та рухливості в електролітичній системі [81].

При виборі виду електроліту, важливо врахувати розмір йонів електроліту та розмір пор вуглецевого електроду. Дослідження показали, що можна вибірково електроадсорбувати йони певного розміру [82, 83]. Застосовуючи метод хімічного осадження з парової фази для активних пористих вуглецевих волокон, можна зменшити середній розмір пор до 0,5-0,6 нм, які знаходяться в межах розмірів сольватованих одновалентних (Na^+ , $\sim 0,4$ нм) і двовалентних катіонів (Ca^{2+} ; Mg^{2+} , 0,6 - 0,7 нм) водних електролітів. Електроди з різними середніми розмірами пор були досліджені в різних електролітах за допомогою трьохелектродної комірки методом циклічної вольтамперометрії. У результаті (рис. 1.11) використання електроліту MgSO_4

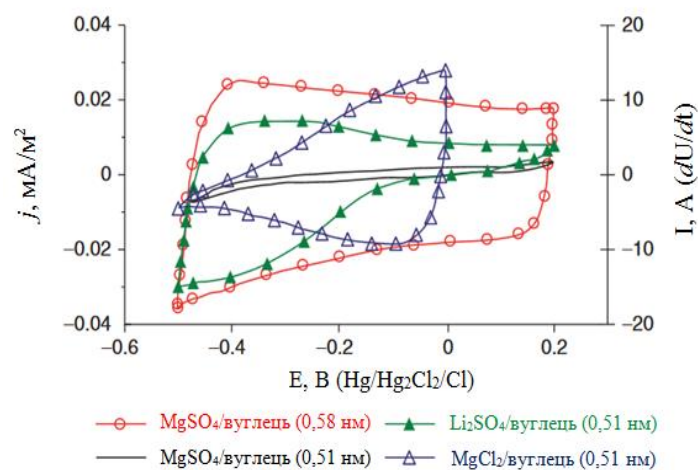


Рисунок 1.11. Циклічні вольтамперограми електродів з ВМ [84]

для ВМ з більшим розміром пор, які відповідають розміру двовалентних іонів, отримано вольтамперограму прямокутної форми. У той час, для ВМ з меншими розмірами пор, був зареєстрований невеликий струм у всіх діапазонах потенціалів. Замінивши катіон і аніон, відповідно, одновалентними йонами (Na^+ і Cl^-), отримали асиметричні або навіть трикутні вольтамперограми, де адсорбція набагато менших одновалентних іонів сприяє значно більшому струму, ніж протилежна поляризація. Цей результат підтверджує необхідність пор з відповідним розміром для електроадсорбції іонів. Тому при виробництві суперконденсаторів на основі активованого вуглецевого матеріалу слід враховувати співрозмірність іонів електроліту і розмірів пор ВМ для продуктивного процесу електроадсорбції та ефективного формування ПЕШ.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Методи активації пористих вуглецевих матеріалів

Зараз існує велика кількість вуглецевих матеріалів із широким розмаїттям характеристик і наноструктур, які стають ключовими матеріалами для багатьох застосувань, таких як накопичення енергії, каталіз, адсорбція, очищення стічних вод тощо [85]. Ці застосування, в основному, є наслідком різноманітності координаційної хімії атомів вуглецю та їхньої унікальної здатності реагувати з гетероатомами або іншими атомами вуглецю, що призводить до їх включення на поверхню або всередину вуглецевих структур.

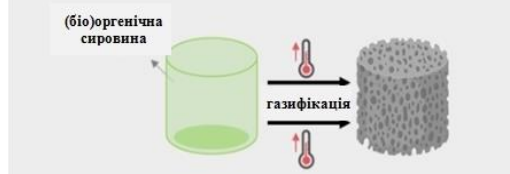
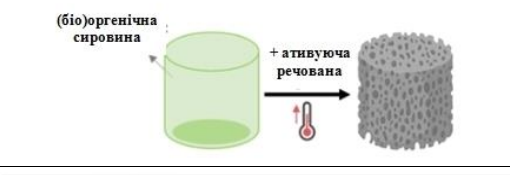
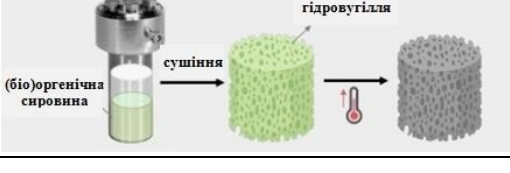
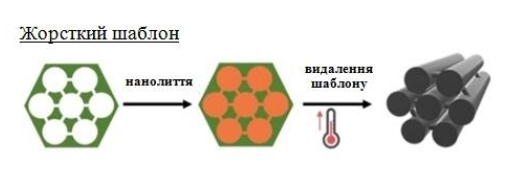
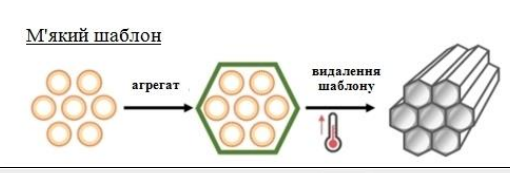
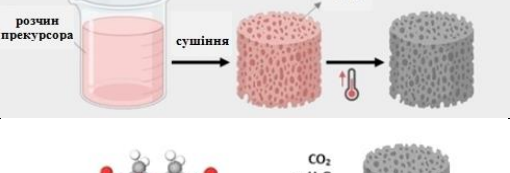

Структура пористого вуглецю складається з викривлених графено-подібних шарів sp^2 -доменів атомів вуглецю, з гетероатомами та sp^3 -атомами вуглецю, розташованими в шарах графену з різною розмірністю. Різні ступені нанесених шарів визначають ступінь графітизації матеріалу. Таким чином, структуру вуглецевого каркасу в пористому матеріалі можна розглядати як неорганізовану вуглецеву фазу, що складається зі складних ароматично-аліфатичних форм і скручених/спотворених графенових листів. Кристаліти випадково орієнтовані та з'єднані між собою, з порожнинами, дефектами та проміжками між кристалітами, створюють пори нанометричних розмірів. Така структура сильно залежить від умов синтезу [86-88].

Активовані нанопористі ВМ є універсальними матеріалами, які характеризуються високою питомою поверхнею, різноманітною архітектурою пор і розподілом пор за розмірами, які змінюються залежно від вибору прекурсорів та методу синтезу. В даний час найпоширенішими методами отримання пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) з точним контролем кінцевої пористості є фізична або хімічна активації широкого спектру прекурсорів (меламінових або фенольно-формальдегідних смол, поліакрилових кислот

або вуглеводних полімерів, синтетичних органічних сполук, деревини, лушпиння соняшнику, шкаралупи арахісу, кокосу, горіхів та ін.). Проте, є і інші альтернативні синтетичні методи, запропоновані в численних літературних джерелах для контролю структури пор ПВМ при використанні екологічних підходів (табл. 2.1) [88].

Таблиця 2.1

Методи синтезу нанопористого вуглецевого матеріалу

Метод синтезу	Активатор	Переважаюча пористість
Фізична активація 	CO ₂ , пара	висока мікропористість
Хімічна активація 	KOH, H ₃ PO ₄ , ZnCl ₂ , K ₂ CO ₃ , NaOH	висока мікропористість
Гідросолюво-термальний і карбонізація 	Самогенеровані летючі речовини (автогенний тиск)	низька пористість мікро- і мезопористий
Нанолиття <u>Жорсткий шаблон</u>  <u>М'який шаблон</u> 	Типовими каркасами є цеоліти, мезопористий кремнезем/оксиди тощо	мікропористий/ мезопористий (за вибором шаблону)
	Поверхнево-активні речовини, блок-сополімери	мезопористий
Золь-гель 	О- та Н-поверхневі групи	мезопористий
Само-активація 	CO ₂ , H ₂ O	мікропористий/ мезопористий

У промислових масштабах ПВМ виробляється за допомогою фізичної та хімічної активації. Більшість процесів починається з карбонізації (піролі-

зу) або стадії окислення прекурсора з подальшим впливом на карбонізований матеріал реакційноздатної атмосфери в присутності активуючого агента, що дозволяє розвивати пористу структуру вуглецевого матеріалу. Для підвищення пористості отриманих вуглецевих матеріалів використовують різні активуючі агенти, прекурсори, оптимізацію умов активації (температури, швидкості нагрівання, потоку газу), різних методи просочення (замочування, перемішування) [86, 87].

Фізична (або термічна) активація вуглецевмісної сировини зазвичай здійснюється двома послідовними етапами нагрівання, починаючи з карбонізації сировини-прекурсора ВМ та подальшої його активації в газовому потоці. Карбонізація передбачає термічне перетворення прекурсора в інертній атмосфері при помірних/високих температурах (зазвичай 400-600 °С). Отриманий ВМ є аморфною твердою речовиною з початковою пористістю, яку збільшують під час стадії активації. Активація, зазвичай, здійснюється під дією пари чи CO_2 або їх сумішей при підвищених температурах (750-1100 °С). Важливо зазначити, що температура газифікації залежить від реакційної здатності прекурсора під впливом CO_2 або пари. Помірна реакційна здатність, що забезпечує контроль дифузного режиму реакції, зазвичай дозволяє контролювати активацію (що призводить до великих об'ємів мікропор), тоді як швидка реакційна здатність провокує швидку газифікацію зовнішньої поверхні (що призводить до зменшення об'ємів мікропор і мезопор) [86]. Для певних прекурсорів (наприклад, вугілля, відходів вовни) перед карбонізацією рекомендується етап попереднього окислення, щоб сприяти формуванню початкової пористості і добре розвиненої мікропористості після газифікації [89].

Хімічна активація полягає в розкладанні вуглецевмісної сировини в присутності хімічного активатора, як правило, в одну стадію (хоча необхідна інтенсивна кінцева стадія промивання активованого вуглецю). Температура активації може варіюватися в діапазоні 400 - 900 °С залежно від вихідного матеріалу та хімічного агента, що використовується для активації. Найпоши-

ренішими активуючими агентами є $ZnCl_2$, H_3PO_4 , лужні гідроксиди (KOH, NaOH) та карбонати. Як вихідну сировину, зазвичай, використовують лігноцелюлозні прекурсори та біомасу. Порівняно з фізичною активацією, хімічна активація дозволяє використовувати нижчі температури активації та менший час активації, і, як наслідок, отримати більший вихід ВМ. Загалом, для отримання ВМ із біомаси чи лігноцелюлозних матеріалів продуктивною є хімічна активація із використанням $ZnCl_2$ і H_3PO_4 як активатора при 450 - 550 °C або лужних гідроксидів та карбонатів при температурах 600 - 800 °C [90].

Механізми фізичних і хімічних методів активації різні, як і пористість отриманих вуглеців. Загалом, фізична активація дає переважно вузькі пори, тобто мікропористий вуглець, з невеликим внеском мезопористості, тоді як хімічна активація дозволяє утворювати ширші розподіли розмірів мікропор, залежно від використовуваного активуючого агента, і сприяє розвитку мезопористості.

Жодна із вище наведених процедур активації для отримання ПВМ не дозволяє точно контролювати пористість отриманого матеріалу. Таким чином, були розроблені нові синтетичні підходи для отримання ВМ з високими характеристиками пористості та чітко визначеною архітектурою пор [91].

Гідротермальна карбонізація – це термохімічний процес перетворення вологої/сухої біомаси на вуглецеві матеріали, який відбувається за присутності води при підвищених тисках і температурах [88, 92]. Реакція розкладання (гідроліз) призводить до утворення вуглецевої твердої речовини, відомої як активований ВМ. Реакцію також можна проводити в інших розчинниках, таких як спирти (сольвотермічна карбонізація). Для отримання ПВМ можна застосовувати як високотемпературні (300 - 800 °C) так і низькотемпературні (< 300 °C) умови, хоча більш поширеними є низькотемпературні методи. Природа прекурсора та робочі умови гідротермальної

карбонізації (наприклад, температура, час, тиск) сильно впливають на властивості отриманих ВМ [93].

Синтез ПВМ шляхом *нанолиття* вимагає використання темплати (шаблону). Під методом ендотемплатування (м'якого шаблону) розуміють використання шаблону, який самозбирається в розчиннику у процесі полімеризації прекурсора ВМ. Вуглецевий матеріал отримують після карбонізації, в процесі якої руйнується шаблон [94]. В основному, ендотемплатування використовують для отримання мезопористого ВМ. У методиці екзотемплатування (жорсткого шаблону) використовують пористу тверду речовину як каркас, а отриманий ПВМ є «копією» каркасу. У даній методиці як шаблони використовують цеоліти різної топології, мезопористі кремнеземи/оксиди або колоїдні кремнеземи для отримання мікро-, мезо- та макропористих ВМ відповідно. Проте, нанолиття є досить складною технологією і має недоліки під час процесу видалення шаблону [88, 95].

Золь-гель методика дозволяє контролювати хімічний склад і пористу структуру отриманого ВМ. Золь-гель процес зазвичай починається з полімеризації та конденсації прекурсорів, як правило, гідроксильованих сполук (резорцину, фенолу) та альдегідів (формальдегіду, гліоксалу) у присутності каталізатора. Після початку реакції, полімерні ланцюжки переростають у колоїдні частинки, з'єднання яких призводить до застигання органічного гелю. Каталізована золь-гель поліконденсація є ендотермічною реакцією, для якої потрібне зовнішнє нагрівання (70 – 100 °C) [96, 97].

Самоактивація полягає в одноетапній термічній обробці вуглецевмісної сировини, у результаті чого утворюється ПВМ за відсутності активуючого агента. Склад прекурсора забезпечує самоактивацію (хімічну або фізичну) під час термічної деградації матриці. Наприклад, ПВМ був отриманий шляхом карбонізації органічних полімерів, біополімерів та їх солей (глюконатів, альгінатів, цитратів, сульфонатів, малеїнової кислоти), а також біомаси, що містить лужні або лужноземельні елементи як прекурсори. У цих сполуках поєднуються прекурсор вуглецевого матеріалу та певні

елементи, які під час термічної обробки утворюють речовини, здатні діяти як активатори (CO_2 , K, Na тощо). Вихід та пористі властивості ВМ після піролізу залежать від складу вихідної сировини, а для конкретного прекурсора – від робочих параметрів (температури, часу обробки) [88, 98-102].

2.2. Адсорбційна порометрія як метод дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів

Величина питомої поверхні є однією з найважливіших характеристик електродних матеріалів (зокрема, ПВМ), адсорбентів і каталізаторів. Для дослідження пористої структури твердих тіл в області мікро- і мезопор найчастіше використовують адсорбційні методи. Вони дозволяють автоматично проводити вимірювання з використанням різних адсорбатів і різних методів вимірювання. Результати вимірювань адсорбційними методами найчастіше отримують у вигляді ізотерм адсорбції/десорбції.

Величину адсорбції парів і газів на твердих речовинах і відповідні ізотерми адсорбції можна визначити за допомогою статичних і динамічних методів. Статичні методи передбачають розміщення адсорбенту в атмосфері газу або пари і після встановлення рівноваги вимірюють тиск і кількість адсорбату або різницю між кількістю поданого адсорбату та його кількістю, що залишилася в газовій фазі. Статичні методи зазвичай використовують при перевірці адсорбції окремих газів або парів у вакуумних апаратах, в яких адсорбент попередньо нагрівають у високому вакуумі для звільнення його поверхні від адсорбованих речовин. Величину адсорбції парів визначають методом зважування або газооб'ємним методом. Використовувані об'ємні та вагові методи потребують тривалого часу та відносно складного вакуумного обладнання [103, 104].

Динамічні методи вимірювання адсорбції газів набули великого значення завдяки розвитку теорії газової адсорбційної хроматографії. Вони включають пропускання суміші інертного газу (наприклад, He або N_2), що називається газом-носієм, з відповідною кількістю (відповідного парціально-

го тиску) адсорбованого газу (пари). Потім аналізується поступове збільшення концентрації газу на виході з хроматографічної колонки. Серед динамічних найчастіше використовується метод низькотемпературної адсорбції азоту. Він передбачає, що газова суміш, яка містить азот, пропускається через адсорбент при низьких температурах. Адсорбція азоту на поверхні адсорбента відбувається внаслідок взаємодії між молекулами газу та поверхнею адсорбента. Динаміка реакції адсорбції описується кінетичним рівнянням, яке враховує залежність концентрації адсорбованого азоту від часу та інших факторів. Своїм застосуванням метод низькотемпературної адсорбції азоту зобов'язаний, насамперед, простоті вимірювання та високій чутливості, що дозволяє визначати питому поверхню в діапазоні від 0,01 до ~ 2000 м²/г [104].

У вуглецевих матеріалах пори можуть мати найрізноманітнішу форму і широкий діапазон розмірів (рис. 2.1). За формою їх можна класифікувати на відкриті пори (з доступом до поверхні), закриті пори (без доступу до поверхні), сліпі пори (з єдиним з'єднанням з поверхнею) і взаємопов'язані пори (з'єднані з іншими порами). За розміром пори класифікуються на мікропори (ширина пор < 2 нм), мезопори (від 2 до 50 нм) і макропори (> 50 нм) [103]. Розмір і доступність пор визначають перспективність ПВМ для відповідного застосування, такого як адсорбція молекул для очищення стічних вод, підтримка гетерогенних каталізаторів, фільтри та зберігання енергії [87, 88].



Рисунок 2.1. Схематичне зображення пористої структури ПВМ [88]

Щоб отримати площу поверхні, розподіл пор за розміром, об'єм пор та іншу інформацію про структуру матеріалів з ієрархічною структурою пор необхідно провести якісний та кількісний аналіз отриманих ізотерм адсорбції/десорбції (рис. 2.2), ґрунтуючись на розумінні механізмів адсорбції [103, 104].

Ізотерми I типу (рис. 2.2 (I-а, б)) дають мікропористі тверді речовини, що мають відносно невеликі зовнішні поверхні (наприклад, деякі активовані вуглеці, цеоліти з молекулярними ситами та деякі пористі оксиди). Ізотерма типу I є практично паралельною до осі відносних тисків (p/p_0), а адсорбована кількість наближається до граничного значення. Це обмеження поглинання регулюється доступним об'ємом мікропор, а не площею внутрішньої поверхні. Різке поглинання при дуже низьких тисках відбувається завдяки посиленій взаємодії адсорбент-адсорбат у вузьких мікропорах (мікропорах молекулярного розміру), що призводить до заповнення мікропор. Для адсорбції азоту при 77 К ізотерми типу I(a) задані мікропористими матеріалами, які мають переважно вузькі мікропори (шириною < 1 нм). Ізотерми типу I(б) зустрічаються для матеріалів, що мають розподіл пор за розміром у ширшому діапазоні, включаючи ширші мікропори та, можливо, вузькі мезопори ($< 2,5$ нм).

Оборотні ізотерми II типу (рис. 2.2 (II)) зумовлені фізичною сорбцією більшості газів на непористих або макропористих адсорбентах. Форма є результатом необмеженої одношарово-багатошарової адсорбції до високих

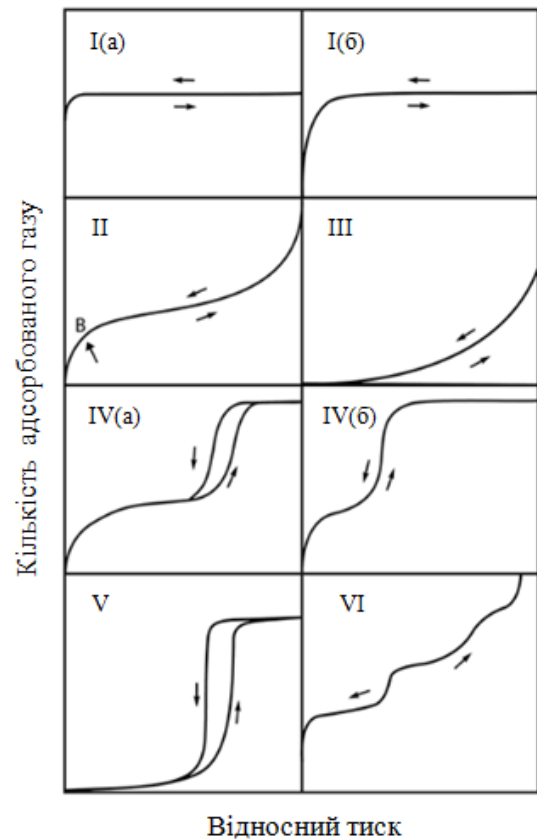


Рис. 2.2. Класифікація ізотерм адсорбції/десорбції) [103]

p/p_0 . Перегин на кривій сорбції (точка В) зазвичай відповідає завершенню утворення моношару та початку багат шарової адсорбції.

У випадку ізотерми III типу (рис. 2.2 (III)) точка В відсутня і, отже, немає ідентифікованого утворення моношару, оскільки взаємодії адсорбент-адсорбат відносно слабкі і адсорбовані молекули групуються навколо найбільш сприятливих місць на поверхні непористого або макропористого твердого тіла.

Ізотерми типу IV (рис. 2.2 (IV-а, б)) дають мезопористі адсорбенти (оксиди гелів, промислові адсорбенти та мезопористі молекулярні сита). Адсорбційна поведінка в мезопорах визначається адсорбент-адсорбційними взаємодіями, а також взаємодіями між молекулами в конденсованому стані. У цьому випадку початкова моношарова-багат шарова адсорбція на стінках мезопор, яка проходить той самий шлях, що й відповідна частина ізотерми типу II, супроводжується капілярною конденсацією при тиску p , меншому за тиск насичення p_0 . У випадку ізотерми типу IV(а) капілярна конденсація супроводжується гістерезисом. Це відбувається, коли ширина пор перевищує певну критичну ширину, яка залежить від адсорбційної системи та температури (наприклад, для адсорбції азоту при 77 К в циліндричних порах гістерезис починає виникати для пор, ширших ніж ~ 4 нм) [103]. З адсорбентами, що мають мезопори меншої ширини, спостерігаються повністю оборотні ізотерми типу IV(б). Ізотерми типу IV(б) також дають конічні та циліндричні мезопори, які закриті на звуженому кінці [104].

У низькому діапазоні відносних тисків форма ізотерми V типу (рис. 2.2 (V)) нагадує ізотерму III типу. Це можна пояснити відносно слабкими взаємодіями адсорбент-адсорбат. При високих відносних тисках молекулярне кластеризування супроводжується заповненням пор. Ізотерми V типу спостерігаються при адсорбції води на гідрофобних мікропорах і мезопористих адсорбентах [104].

Теорія Брунауера, Еммета і Теллера. Метод низькотемпературної адсорбції азоту базується на широко використовуваній теорії Брунауера,

Еммета і Теллера (ВЕТ), за допомогою якої можна кількісно оцінити питому площу поверхні пористих і дрібнодисперсних матеріалів (таких, що характеризуються ізотермою II або IV(a) типу). Згідно даного методу, вимірювання кількості адсорбованого газу (N_2) проводять при температурі, близькій до точки кипіння. Визначаючи адсорбцію при різних тисках, можна розрахувати кількість адсорбату, необхідного для створення моно шару, на основі рівняння ВЕТ [105]:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p_0), \quad (2.1)$$

де n – питома кількість газу, адсорбована при відносному тиску p/p_0 , а n_m – питома ємність моношару, C – константа ВЕТ.

Згідно теорії ВЕТ, константа C експоненціально пов'язаний з енергією моношарової адсорбції. Якщо значення C становить ~ 80 , коліно ізотерми є гострим з досить чітко визначеною точкою В (рис. 2.2). Якщо $C < 50$, точку В не можна ідентифікувати як одну конкретну точку на ізотермі. Тоді існує значне перекриття одношарової та багатшарової адсорбції, і точна інтерпретація n_m є сумнівною. Коли $C < 2$, ізотерма відноситься до III або V типу, і метод ВЕТ застосувати не можна. Високе значення $C (> 150)$, як правило, пов'язане або з адсорбцією на ділянках поверхні з високою енергією, або з заповненням вузьких мікропор [103].

Розподіл пор за розмірами: метод ВЖН. Оригінальний метод Барретта, Джойнера і Халенди (ВЖН), в основному, був розроблений для мезопористих адсорбентів, що володіють широким розподілом за розмірами. Однак, багаторазово було показано, що він може успішно застосовуватися практично до всіх типів пористих матеріалів. В основі моделі лежить припущення про циліндричну форму пор, а радіус пори r_n рівний сумі радіуса Кельвіна r_K і товщини адсорбованої на стінці пори плівки (рис. 2.3). У якості

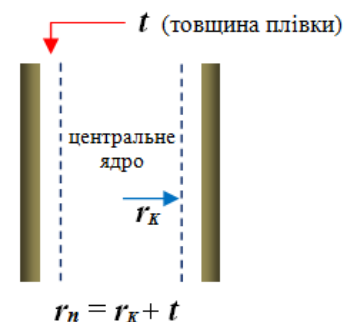


Рисунок 2.3. Схема розрахунку розподілу пор

вихідних даних для розрахунків за методом ВЈН використовують, як правило, десорбційну гілку ізотерми в інтервалі відносних тисків p/p_0 від 0,4 до 0,967, де p – парціальний тиск адсорбованої речовини, а p_0 – тиск насичених парів адсорбованого газу. Гілка ізотерми десорбції для того самого об'єму газу демонструє нижчий відносний тиск, що призводить до нижчого стану вільної енергії, тобто ізотерма десорбції ближча до справжньої термодинамічної стабільності. При розрахунку не враховуються пори з діаметром більше 60 нм [106].

Розрахунок розміру мезопор виконується з припущення, що вони циліндричної форми. Для розрахунку використовують рівняння Кельвіна:

$$r_K = \frac{-2\gamma V_L}{RT \ln(p/p_0)}, \quad (2.2)$$

де r_K – радіус пор за Кельвіном (радіус пори, в якій відбувається конденсація при p/p_0), p/p_0 – відносний тиск азоту, R – універсальна газова стала, $V_L = 34,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ – молярний об'єм рідкого азоту, $\gamma = 8,85 \cdot 10^7 \text{ Дж/см}^3$ – поверхневий натяг N_2 при $T = 77 \text{ К}$ (температура кипіння N_2) [105].

Використовуючи відповідні константи для N_2 , рівняння (2.2) зводиться до вигляду:

$$r_K (\text{Å}) = \frac{4,15}{\log(p_0/p)}. \quad (2.3)$$

Оскільки перед конденсацією на стінках пор відбулася деяка адсорбція, r_K не відображає фактичний радіус пор. І навпаки, під час десорбції адсорбований шар залишається на стінках, коли відбувається випаровування. Фактичний радіус пор r_n визначається як:

$$r_n = r_K + t, \quad (2.4)$$

де t – товщина адсорбованого шару.

Теорія функціоналу густини. Класичні макроскопічні теорії, такі як метод ВЈН, не дають реального опису заповнення мікропор і вузьких мезопор, що призводить до недооцінки розмірів пор. Для досягнення більш реалістичного опису необхідні теорії, які описують сорбцію та фазову

поведінку рідин у вузьких порах на молекулярному рівні. Однією з теорій, що забезпечують набагато точніший підхід до аналізу розміру пор є теорія функціоналу густини (DFT). Даний метод долає розрив між молекулярним рівнем і макроскопічними підходами [105, 107].

Теорія нелокального функціоналу густини (NLDFТ) правильно описує локальну структуру рідини поблизу криволінійних твердих стінок. Ізотерми адсорбції в модельних порах визначаються на основі міжмолекулярних потенціалів взаємодії рідина/рідина і тверде тіло/рідина. Зв'язок між ізотермами, визначеними даним методом, та експериментальною ізотермою на пористому твердому тілі можна інтерпретувати в термінах рівняння узагальненої ізотерми адсорбції [105]:

$$N(p/p_0) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(p/p_0, W) f(W) dW, \quad (2.5)$$

де $N(p/p_0)$ – дані експериментальної ізотерми адсорбції, W – ширина пор, $N(p/p_0, W)$ – ізотерма для однієї пори шириною W , $f(W)$ – функція розподілу пор за розмірами.

Рівняння (2.5) відображає припущення, що загальна ізотерма складається з ряду окремих ізотерм для «однієї пори», помножених на їх відносний розподіл $f(W)$, у діапазоні розмірів пор.

Методи фрактальної розмірності. Методи характеристики поверхні, засновані на фрактальній геометрії, описують топографію реальних поверхонь у термінах «показника шорсткості», відомого як фрактальна розмірність, D . Ідеальні поверхні, будучи відносно гладкими, можуть бути змодельовані за допомогою простих геометричних концепцій. Для таких поверхонь $D = 2$, оскільки площа поверхні пропорційна X^2 , де X – деякий характерний розмір адсорбенту. Проте, реальні поверхні, як правило, шорсткі через дефекти, перегини та дислокації, пори, залежно від розглянутого масштабу. Такі поверхні називаються фрактальними, оскільки їх величина пропорційна X^D , де D – дробовий показник степеня, який зазвичай приймає значення від $D = 2$ (для гладких поверхонь) до $D = 3$ (для поверхонь

настільки шорстких, що вони по суті займають увесь доступний об'єм). Таким чином, фрактальну розмірність D можна використовувати для кількісного визначення шорсткості реальних поверхонь за допомогою одного параметра.

Серед різноманітних підходів, запропонованих у літературі, для оцінки D набули популярності метод Френкеля-Хелсі-Хілла та метод Неймарка-Кісельова [108, 109].

Як зазначалося вище, розрахунок структурно-адсорбційних характеристик вуглецевих матеріалів проводиться на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції. Для отримання експериментальних ізотерм сорбції азоту у роботі використовувався автоматичний аналізатор – сорбтометр NOVA2200e компанії Quantachrome (США).

2.3. Скануюча електронна мікроскопія

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) є універсальною технологією, яка використовується для отримання зображень високої роздільної здатності та детальної інформації про поверхню зразків. Це різновид електронної мікроскопії, яка використовує сфокусований промінь електронів для сканування поверхні зразка та створення зображень зі значно вищою роздільною здатністю порівняно з оптичною мікроскопією. Роздільна здатність приладів СЕМ може коливатися від < 1 нанометра до кількох нанометрів [110].

Електронні мікроскопи використовують електрони для зображення так само, як світлові мікроскопи використовують видиме світло. На відміну від трансмісійних електронних мікроскопів, які, щоб створити зображення, виявляють електрони, що проходять через дуже тонкий зразок, СЕМ використовують електрони, які відбиваються від приповерхневої області зразка. Оскільки довжина хвилі електронів набагато менша, ніж світла, роздільна здатність СЕМ вища, ніж у світлового мікроскопа [110].

У скануючій електронній мікроскопії електронний промінь сканує зразок у растровому шаблоні. По-перше, електрони генеруються у верхній частині колони джерелом електронів. Вони випромінюються, коли їхня теплова енергія долає роботу виходу вихідного матеріалу. Потім вони прискорюються за напруги 1-30 кеВ та притягуються позитивно зарядженим анодом (рис. 2.4).

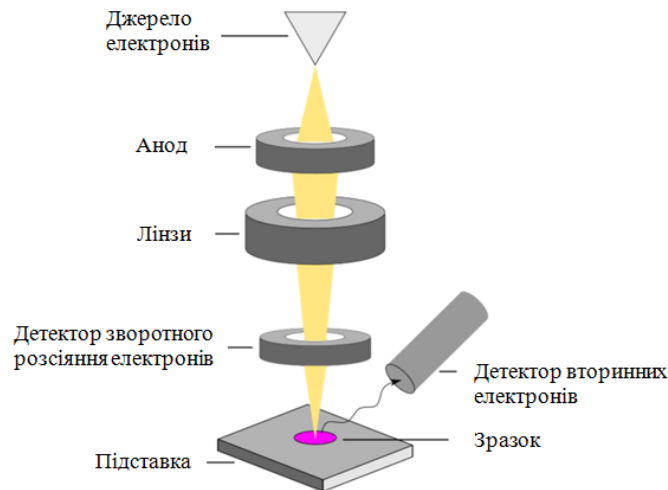


Рисунок 2.4. Схема скануючого електронного мікроскопа [111]

Весь електронний стовп має бути під вакуумом. Як і всі компоненти електронного мікроскопа, джерело електронів герметично закрито всередині спеціальної камери для збереження вакууму та захисту від забруднення, вібрації та шуму. Окрім захисту джерела електронів від забруднення, вакуум також дозволяє користувачеві отримувати зображення високої роздільної здатності. За відсутності вакууму в колоні можуть бути інші атоми та молекули. Їх взаємодія з електронами викликає відхилення електронного пучка і погіршує якість зображення. Високий вакуум також підвищує ефективність збору електронів детекторами, які знаходяться в колонці.

У роботі для дослідження мікроструктури отриманих вуглецевих зразків використовували скануючий (растровий) електронний мікроскоп з польовою емісією JSM-7600F (виробництво компанії JEOL, Японія). Зображення вторинних електронів отримували за прискорювальної напруги 10 кВ та струму пучка 0,75 нА.

2.4. Метод комбінаційного розсіювання світла для дослідження вуглецевих матеріалів

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) надає інформацію про молекулярні коливання в речовині і дозволяє провести якісний і кількісний її аналіз. Технологія КРС передбачає освітлення монохроматичним джерелом світла (лазером) зразка і аналіз розсіяного світла. Більшість розсіяного світла має ту саму частоту, що й джерело збудження – релєївське або пружне розсіювання. Дуже невелика кількість розсіяного світла (приблизно в 10^{-6} разів перевищує інтенсивність падаючого світла) зсунуте за частотою відносно частоти лазера через взаємодію між падаючими електромагнітними хвилями та квантами коливальної енергії молекул у зразку. Побудова графіка залежності інтенсивності цього «зміщеного» світла від частоти утворює спектр КРС [112].

Спектроскопія КРС є відносно простим, неруйнівним, безконтактним і швидким методом вимірювання для ідентифікації різних фаз вуглецю при кімнатній температурі та тиску навколишнього середовища. Основними характеристиками в КРС-спектрах для ВМ (рис. 2.5 (а)) є так звана смуга G, що з'являється при 1582 см^{-1} (графіт), D-смуга – приблизно при 1350 см^{-1} , D'-смуга приблизно при 1620 см^{-1} і G'-смуга приблизно 2700 см^{-1} (для трьох останніх смуг задана частота комбінаційного розсіювання є частотою, отриманою з використанням довжини хвилі збудження лазера при $514,5\text{ нм}$) [113]. Смуга G – це подвійно вироджена фононна мода (симетрія E_{2g}), яка є притаманна для sp^2 -вуглецю. Атоми вуглецю sp^3 і sp демонструють характерні піки КРС при 1333 см^{-1} і в діапазоні $1850 - 2100\text{ см}^{-1}$, відповідно. Смути D і D' є дефектно-індукованими характеристиками КРС, тому ці смуги не можна побачити для висококристалічного графіту. Інтегральне відношення інтенсивності I_D/I_G для D-смуги та G-смуги широко використовується для характеристики кількості дефектів у вуглецевих матеріалах.

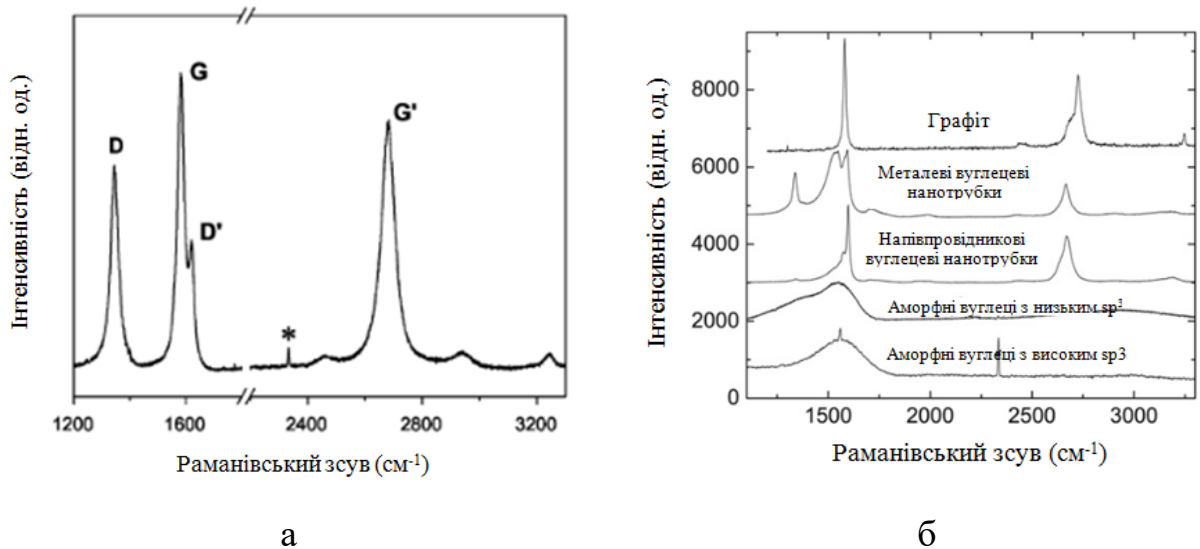


Рисунок 2.5. Спектри комбінаційного розсіювання вуглецевого матеріалу [113, 114]

На рис. 2.5 (б) порівнюються спектри комбінаційного розсіювання графіту, металевих і напівпровідникових нанотрубок, аморфного вуглецю з високим і низьким вмістом sp^3 , усі виміряні для видимого збудження [114]. В аморфних ВМ спостерігається пік близько 1600 cm^{-1} . У спектрах КРС вуглецевих матеріалів переважають sp^2 -сайти, оскільки видиме збудження завжди резонує з π -станами. Таким чином, навіть для зразків аморфного ВМ з високим вмістом sp^3 видимі спектри КРС пов'язані з коливаннями sp^2 . Лише для алмазу або зразків, що містять значну частку алмазної фази, спостерігається пік алмазу sp^3 при 1332 cm^{-1} .

У роботі КРС-спектри отримували за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus VX41. Зразки вуглецю опромінювали Ar^+/Kr^+ лазером (довжина хвилі 488 nm) і реєструвалися при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіювання. Точність визначення частотного положення фонної лінії була $\leq 0,15\text{ cm}^{-1}$.

2.5. Малокутове X-променеве розсіювання

Малокутове X-променеве розсіювання (SAXS) – це аналітичний метод, який дає інформацію про структуру матеріалів у нано- та мезомасштабі.

Вимірювання можна проводити майже на будь-якому зразку, але найчастіше використовується для м'яких речовин і наноструктурних матеріалів. SAXS є основним інструментом визначення характеристик полімерів, поверхнево-активних речовин, колоїдів, білків, пористих середовищ, наночастинок і нанокомпозитів. SAXS можна проводити на зразках у динамічному або контрольованому середовищі, такому як температура, напруга, вологість, тиск, концентрація, щоб зрозуміти зв'язок між структурою та функцією інтенсивності X-променів.

На відміну від X-променевої дифракції, SAXS дозволяє вимірювати набагато більші розміри елементів, порядку 1-100 нм, у режимі пропускання або відбиття. На рис. 2.6 показана спрощена схема типового інструменту SAXS.

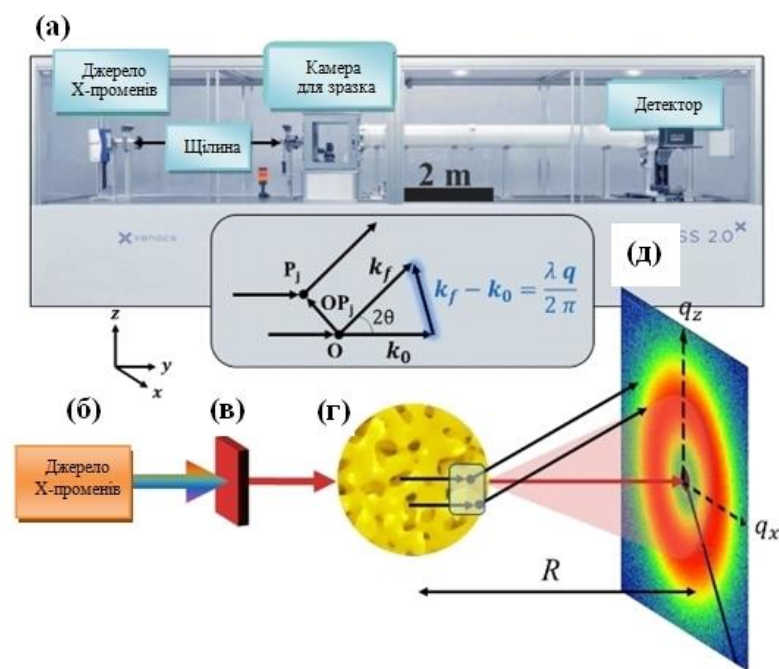


Рисунок 2.6. Прилад SAXS (а) і схема принципу роботи SAXS (б-д) [115]

У лабораторній установці SAXS, показаній на рис. 2.6(а), поліхроматичне та неспіковане X-випромінювання, характерна довжина хвилі якого визначається елементною природою джерела, генерується в точці (б). Різноманітні інструменти для монохромації та колімації променя використовуються після виходу променя з джерела, охопленого пунктом (в)

на нашій діаграмі. Після виходу з точки (в) X-промені бомбардують зразок у точці (г). Далі можна спостерігати одну з трьох ситуацій: промені можуть бути розсіяні, відбиті або поглинені матеріалом. При розсіюванні взаємодія між електронами матеріалу та вхідним X-випромінюванням створює вторинну, так звану розсіяну хвилю. Така взаємодія X-випромінювання з електронами зазвичай вважається пружною, де енергія та імпульс вхідної хвилі зберігаються після розсіювання [115].

У роботі спектри SAXS вимірювали на автоматизованому X-прменевому дифрактометрі Shimadzu XRD-7000.

Функції розподілу ефективних радіусів пор визначали методом непрямого Фурє-перетворення інтегрального рівняння, що пов'язує інтенсивність розсіювання з функцією розподілу пор в полідисперсній системі сферичних частинок:

$$I(s) = \int_0^{R_{\max}} i_0(sR) \cdot m(r) \cdot D_v(R) dR, \quad (2.6)$$

де $I(s)$ – інтенсивність розсіювання, $i_0(sR)$ – формфактор розсіювання системою полідисперсних сфер, $D_v(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot N(R)$ – об'ємна функція розподілу пор, $N(R)$ – число пор з ефективним радіусом R . Для розрахунків функцій $D_v(R)$ використовували пакет програм GNOM. Середній радіус пор визначали за формулою:

$$Rg_s = \left[\frac{\sum_{k=1}^N D_k}{\sum_{k=1}^N (D_k / R_k^3)} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.7)$$

де N – число експериментальних точок кривої $D_v(R)$. Для визначення питомої площі поверхні пор, обчислювали значення інтегральних характеристик кривих інтенсивності розсіювання, таких як інтегральний інваріант Порода Q_p та константу Порода K_p що є пропорційними відповідно до об'єму та площі поверхні пор [116]:

$$Q_p = \int_0^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}}, \quad (2.8)$$

$$K_p \approx \frac{\int_0^{s_{\max}} s^4 I(s) ds}{(s_{\max} - s_{\min})}, \quad (2.9)$$

де s_{\min} , s_{\max} – мінімальне та максимальне значення хвильового вектора.

Питому площу поверхні S_p розраховували за формулою:

$$S_p = \frac{\pi K_p}{Q_p}. \quad (2.10)$$

2.6. Метод X-променевого флуоресцентного аналізу

Флуоресцентна спектрометрія є швидким, простим і недорогим методом визначення концентрації аналіту в розчині на основі його флуоресцентних властивостей. Його можна використовувати для проведення кількісного аналізу з визначення концентрації аналітів (хімічних елементів). Флуоресценція використовується в основному для вимірювання сполук у розчині.

У флуоресцентній спектроскопії промінь із довжиною хвилі від 180 до ~800 нм проходить через розчин у кюветі. Потім вимірюється, під кутом, світло, яке випромінює зразок. У флуоресцентній спектрометрії можна виміряти як спектр збудження (світло, яке поглинає зразок), так і/або спектр випромінювання (світло, яке випромінює зразок). Концентрація аналіту прямо пропорційна інтенсивності випромінювання [112].

Хімічний елементний аналіз золи проводили за допомогою аналізатора елементного складу “EXPERT 3L”(Україна). Золю отримали в результаті повного вигорання ВМ при температурі 1000 °С. Дана модель аналізатора забезпечує кількісне визначення елементів від ^{12}Mg до ^{92}U в однорідних монолітних та порошкоподібних об'єктах, вимірюваний вміст елементів від 0,005 до 100 %, межі виявлення елементів 1-10 ppm. Система продування коліimatorних каналів гелієм підвищує чутливість до хімічних елементів Na, Mg, Al, Si.

2.7. Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервоний (ІЧ) спектр зазвичай отримують, пропускаючи інфрачервоне випромінювання через зразок і визначаючи, яка частка падаючого випромінювання поглинається при певній енергії. Енергія, при якій з'являється будь-який пік у спектрі поглинання, відповідає частоті вібрації частини молекули зразка. Щоб молекула демонструвала інфрачервоне поглинання, вона повинна володіти певною особливістю: електричний дипольний момент молекули повинен змінюватися під час вібрації. Вібрації можуть включати або зміну довжини зв'язку (розтягування), або кута зв'язку (згинання). Деякі зв'язки можуть розтягуватися синфазно (симетричне розтягування) або не по фазі (асиметричне розтягування) [112].

ІЧ спектрометр посилає інфрачервоне випромінювання частотою від 10000 до 100 см^{-1} через зразок (рис. 2.7), при цьому частина випромінювання поглинається, а частина пропускається. Поглинене випромінювання перетворюється на енергію обертання та/або коливань молекулами зразка. Результуючий сигнал на детекторі представлений у вигляді спектру, зазвичай від 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} , що представляє молекулярний відбиток зразка. Кожна молекула або хімічна структура створює унікальний спектральний відбиток, що робить ІЧ аналіз чудовим інструментом для хімічної ідентифікації, зокрема, функціональних поверхневих груп, які можуть бути присутні на поверхні вуглецевих матеріалів [112].



Рисунок 2.7. Основні компоненти ІЧ спектрометра Фур'є-перетворення

У роботі ІЧ-спектри отримували в режимі пропускання на Фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet.

2.8. Особливості методу імпедансної спектроскопії для дослідження електрохімічних та електропровідних властивостей вуглецевого матеріалу

Метод імпедансної спектроскопії широко використовується в різних галузях науки та техніки для дослідження електричних властивостей різноманітних матеріалів і систем. Зокрема, комплексний імпеданс часто застосовують в матеріалознавстві для досліджень діелектричних властивостей полімерів, кераміки, провідників, напівпровідників тощо [117, 118]. В електроенергетиці – для аналізу і діагностики електрохімічних систем накопичення енергії [10].

Спектроскопія електрохімічного імпедансу (EIS) широко використовується для характеристики роботи накопичувачів і пристроїв перетворення електричної енергії, включаючи електрохімічні конденсатори, акумулятори і паливні елементи [119-122]. EIS також використовувався для характеристики наноматеріалів, що використовуються для електродів електрохімічних конденсаторів [123-124]. Метод електрохімічного імпедансу полягає в накладенні гармонічних, відносно часу, коливань електричного потенціалу $\psi_s(t)$ з невеликою амплітудою (<10 мВ) навколо незалежного від часу «потенціалу постійного струму» на поверхні електродів і вимірюванні результуючої густини гармонічного струму $j_s(t)$ [120, 122]. Використовуючи складні позначення, накладений електричний потенціал $\psi_s(t)$ і результуючу густину струму $j_s(t)$ можна виразити як [125]:

$$\Psi_s(t) = \Psi_{dc} + \Psi_0 e^{i2\pi ft}, \quad (2.11)$$

$$j_s(t) = j_{dc} + j_0 e^{i[2\pi ft - \phi(f)]}, \quad (2.12)$$

де ψ_{dc} – незалежний від часу потенціал постійного струму, ψ_0 – амплітуда осцилюючого потенціалу на частоті f , j_{dc} – незалежна від часу густина постійного струму, j_0 – амплітуда густини осцилюючого струму, а $\phi(f)$ – частотно-фазовий кут між прикладеними потенціалом $\psi_s(t)$ і густиною струму $j_s(t)$. Тоді електрохімічний імпеданс Z можна визначити як [125]:

$$Z = \frac{\Psi_s(t) - \Psi_{dc}}{j_s(t) - j_{dc}} = \frac{\Psi_0}{j_0} e^{i\phi} = Z_{re} + iZ_{im}, \quad (2.13)$$

де Z_{re} і Z_{im} (виражені в Ом·м²) – дійсна і уявна складові комплексного імпедансу відповідно.

На рис. 2.8 наведена схема типової діаграми Найквіста, що представляє уявну складову імпедансу $-Z_{im}$, як функцію дійсної складової Z_{re} , комплексного імпедансу для електродів або пристроїв, виготовлених на основі ПВМ. Наведена діаграма складається з півкола на високих частотах між точками А і В, похилої лінії на середніх частотах між точками В і С і майже вертикальної лінії на низьких частотах за точкою С.

У літературі запропоновані численні фізичні інтерпретації експериментальних графіків Найквіста для ЕК з ПЕШ [119, 126-133]. Наприклад, опір R_A в точці А (рис. 2.8) було віднесено до (1) об'ємного опору електроліту [126-128] або (2) суми опорів електроліту, електрода та контактного опору між електродом і струмоприймачем [119, 129-131].

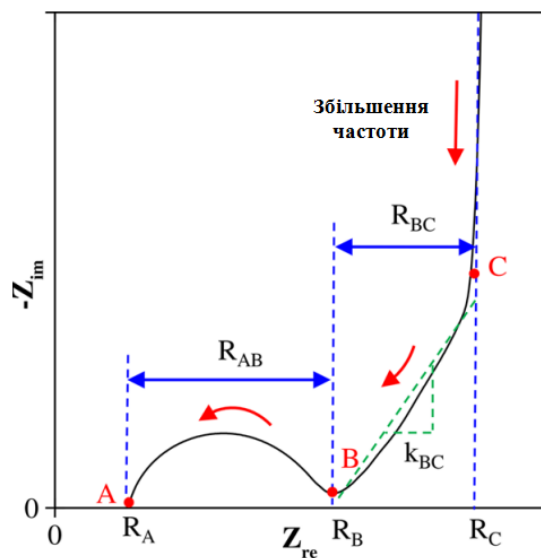


Рисунок 2.8. Схема типової діаграми Найквіста для пористою вуглецевого електрода або ЕК з ПЕШ [125]

Діаметр півкола $R_{AB} = R_B - R_A$ (рис. 2.8) залежить від: (1) опору електроліту в порах електродів [129], (2) опору контакту між електродом і струмоприймачем [134], (3) сума опору електрода та контактного опору між

електродом і струмоприймачем [133] або (4) опору перенесення заряду [126, 132]. Для електрохімічних конденсаторів опір передачі заряду дорівнює сумі опору електроліту у пористій структурі електрода, опору електрода та контактного опору між електродом і струмоприймачем [132]. На основі наведених вище інтерпретацій опору R_A , опір $R_B = R_A + R_{AB}$ можна інтерпретувати як внутрішній опір, тобто суму об'ємного опору електроліту та опору перенесення заряду [126, 133]. Наявність похилої лінії BC (рис. 2.8) на середніх частотах пов'язують з: (1) обмеженою дифузією йонів електроліту в пористу структуру вуглецевих електродів [126-128, 133], (2) обмеженою дифузією йонів в електроліті [135] або (3) нерівномірними процесами перенесення йонів з об'єму електроліту до поверхні пористого електрода, які зумовлені присутністю пор різного розміру та шорсткістю поверхні електрода [126, 130, 133]. Вертикальна лінія на низьких частотах після точки C (рис. 2.8) пояснюється домінуючою ємнісною поведінкою ПЕШ, утвореного на межі розділу електрод/електроліт [129, 133, 134]. Перетин уявного продовження вертикальної лінії та осі Z_{re} , що відповідає опору R_C (рис. 2.8) – називається внутрішнім опором [132], еквівалентним послідовним опором (ESR) [135] або повним опором [129] електрода чи ЕК.

Для моделювання та/або інтерпретації діаграм Найквіста, зазвичай, використовуються електричні еквівалентні RC-моделі [136-138]. Проте, незважаючи на їх широке використання, еквівалентні схем мають ряд обмежень, включаючи факти, що в них нехтують дифузією йонів і нерівномірною концентрацією йонів в електроліті [125, 139, 140].

Комплексний імпеданс $Z = Z' - iZ''$, де i – уявна одиниця, також, застосовують для досліджень діелектричних властивостей пористих вуглецевих матеріалів [141, 142]. Вимірювання складових комплексного імпедансу (дійсної Z' та уявної Z'') в широкому діапазоні частот та геометричних параметрів (товщини d і площі поверхні A) досліджуваного зразка, дозволяють розрахувати значення комплексного питомого опору ρ^* , дійсної ρ' і уявної ρ'' частин питомого опору згідно наступних рівнянь [117]:

$$\rho^* = \rho' - i\rho'', \quad (2.14)$$

$$\rho' = Z' A / d, \quad (2.15)$$

$$\rho'' = Z'' A / d, \quad (2.16)$$

Комплексну питому електропровідність σ^* та її складові можна обчислити за наступними співвідношеннями [117]:

$$\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' - i\sigma'', \quad (2.17)$$

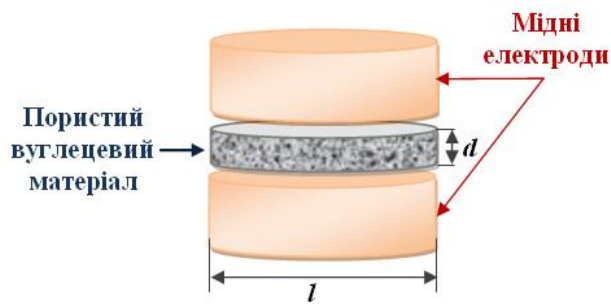
$$\sigma' = \rho' / |Z|^2 (A/d), \quad (2.18)$$

$$\sigma'' = \rho'' / |Z|^2 (A/d), \quad (2.19)$$

де σ' і σ'' – дійсна та уявна частини комплексної питомої електропровідності відповідно. Співвідношення для обчислення комплексної питомої електропровідності матеріалу має вигляд [117]:

$$\sigma^* = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}. \quad (2.20)$$

Комірка для дослідження діелектричних властивостей ПВМ методом EIS складається з двох мідних електродів, між якими поміщено порошок вуглецевого матеріалу (рис. 2.9(а)).



а



б

Рисунок 2.9. Схема комірки для дослідження діелектричних властивостей ПВМ (а); імпедансний спектрометр Autolab PGSTAT12 (б).

У роботі імпедансні годографи отримували за допомогою комплексу Autolab PGSTAT12/FRA-2 (рис. 2.9(б)) фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди). Вимірбювання проводили в діапазоні частот від 0,01 Гц до 100 кГц.

2.9. Гальваностатичний заряд/розряд і циклічна вольтамперометрія

Гальваностатичні дослідження (заряд/розряд при постійному струмі) часто використовуються для оцінки систем накопичення енергії та матеріалів, які використовуються в ЕК. Зазвичай, залежність напруги конденсатора від часу заряду/розряду демонструє майже лінійний нахил (рис. 2.10(а)). Різкий спад напруги ΔU_{IR} після перемикання заряду на розряд спричинений внутрішнім опором конденсатора, який включає опори електроліту та електроду [143].

Значення внутрішнього опору R (Ом) можна отримати за наступним співвідношенням:

$$R = \frac{\Delta U_{IR}}{2I}. \quad (2.21)$$

Ємність електрохімічної комірки C (Ф) можна записати як $C = \Delta Q / \Delta U$, де ΔU (В) – робоча напруга. Тоді, значення C_{real} виключає послідовний опір, створений кожним компонентом електрохімічної системи. Таким чином, C_{real} (Ф) вважається ємністю, яка представляє ємність накопичувального матеріалу (наприклад, активований вуглець в ЕК з ПЕШ) [143]:

$$C_{real} = \frac{\Delta Q}{\Delta U - \Delta U_{IR}}. \quad (2.22)$$

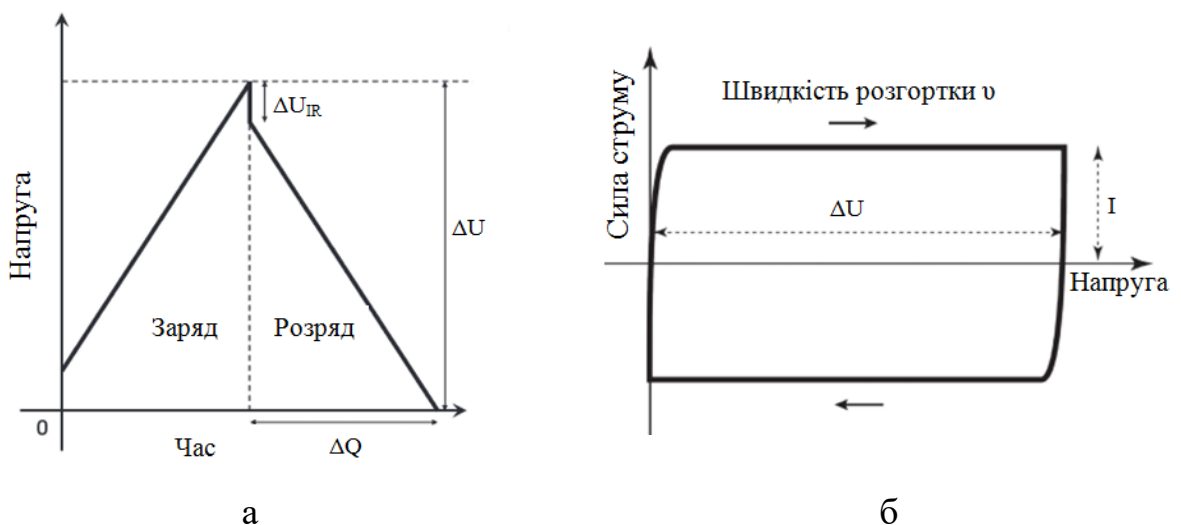


Рисунок 2.10. Заряд/розрядна крива (а) [143] та ЦВА (б) [144] для ЕК з ПЕШ

Електрохімічні дослідження із застосуванням методу циклічної вольтамперометрії (ЦВА) ефективні, коли профіль гальваностатичного заряду/розряду відхиляється від трикутної форми, тобто структура шару Гельмгольца, яка значною мірою впливає на ємність ПЕШ, змінюється зі зміною електричного потенціалу. ЦВА є ефективним засобом для виявлення, підтвердження та ідентифікації побічних хімічних реакцій, викликаних домішками, оборотних/необоротних окисно-відновних реакцій поверхневих функціональних груп і реакцій розкладу електроліту під час дослідження і оцінки нових вуглецевих матеріалів. Якщо профіль гальваностатичного заряду/розряду для електрохімічної системи є ідеальної трикутної форми (рис. 2.10 (а)), то оцінка за допомогою ЦВА є додатковим методом, за допомогою якого можна підтвердити дані хронопотенціометрії [144].

ЦВА-криві для ідеального ЕК з ПЕШ мають форму, близьку до прямокутної (рис. 2.10 (б)). Дані, отримані із ЦВА, також можна використовувати для розрахунку ємності заряду/розряду ЕК [144]. Оскільки у методі циклічної вольтамперометрії $\Delta U/\Delta t = v$ – швидкість сканування у В/с, то ємність пристрою $C_{ЕК}$ можна обчислити наступним чином:

$$C_{ЕК} = \frac{I}{v}. \quad (2.23)$$

Однак, більшість експериментальних ЦВА-кривих відхиляються від прямокутної форми. Сила струму I змінюється з напругою і середнє її обчислюється за наступним співвідношенням:

$$\bar{I} = \frac{1}{U_2 - U_1} \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU. \quad (2.24)$$

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

3.1. Структура та морфологія пористого вуглецевого матеріалу, отриманого внаслідок термічної карбонізації

Структурні та морфологічні властивості пористих вуглецевих матеріалів залежать як від природи вихідної сировини, так і від способів їх отримання. Використовуючи різні методи карбонізації і активації одного того ж виду сировини можна отримувати ПВМ з різними структурно-адсорбційними та морфологічними характеристиками [86-88].

Термічна карбонізація і активація є одним із найпростіших, швидких та дешевих методів отримання вуглецевого нанопористого матеріалу із сировини рослинного походження. У роботі зразки вуглецевих матеріалів отримували методом термічного впливу в атмосфері залишкових газів в інтервалі температур $400 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ з кроком $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Вихідною сировиною служила шкарлупа волоських горіхів. Очищену від ядер шкарлупу горіхів засипали в автоклав та поміщали у піч, де нагрівали до заданої температури. Швидкість нагрівання становила $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$. Схема отримання ПВМ зображена на рис. 3.1.



Рисунок 3.1. Схематична ілюстрація синтезу ПВМ із шкарлупи волоського горіха

Залежно від температури були отримані зразки, умовні позначення яких наведено в табл. 3.1. У даній таблиці також подані значення насипної густини d_0 отриманих ПВМ [141].

Таблиця 3.1
Маркування і параметри досліджуваних зразків ПВМ

Зразок	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Температура карбонізації, °C	400	500	600	700	800	900	1000
d_0 , г/см ³	0,35	0,36	0,39	0,41	0,42	0,43	0,46

З метою прогнозування перспективності застосування отриманих вуглецевих матеріалів в якості електродів електрохімічних систем накопичення енергії, велику увагу приділяють вивченню структурно-морфологічних змін, яких зазнає вуглецевий матеріал в процесі його отримання, активації чи модифікації. Для ідентифікації різних фаз ВМ застосовувався відносно простий і точний метод комбінаційного розсіювання світла. Завдяки своїй чутливості до змін транссиметрії, КРС дозволяє виділити кілька типів ВМ, таких як алмаз, графіт, графен, фулерени, вуглецеві нанотрубки. У спектрах КРС нанокристалічного та аморфного ВМ переважають піки D (D для неупорядкованого ВМ) та G (G для графіту) з різною інтенсивністю, положенням та шириною смуги [112-114].

Спектри КРС для ПВМ, отриманих при різній температурі карбонізації і активації, показані на рис. 3.2. У спектрах домінують відносно інтенсивні фононні G- і D-моди першого порядку, розташовані в околі 1350 см⁻¹ та 1600 см⁻¹, які є характерними для вуглецевих матеріалів. Лінійний розклад вихідного спектра на дві смуги (G і D) представлений на рис. 3.3.

Для всіх досліджених зразків були отримані фітинги з коефіцієнтом детермінації $R^2 \approx 0,99$ (рис. 3.3).

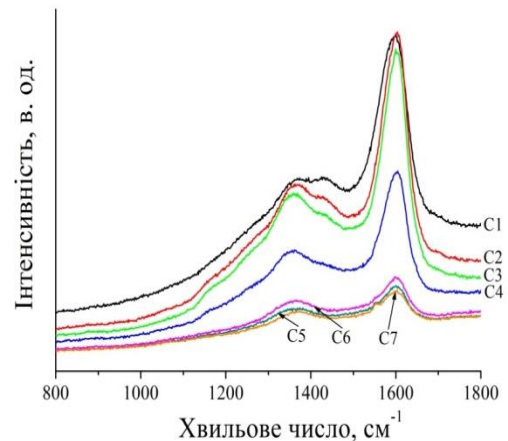


Рисунок 3.2. КРС-спектри ПВМ

Максимум інтенсивності G- і D-смуг при збільшенні температури карбонізації і активації вихідної сировини суттєво змінюється. Аналіз інтегральних інтенсивностей D- та G-моди дозволяє оцінити середній розмір графітових фрагментів вздовж базальної площини (002) графіту [113]:

$$L(\text{нм}) = (2,4 \cdot 10^{-10}) \lambda^4 \frac{I_G}{I_D}, \quad (3.1)$$

де $\lambda = 488 \text{ нм}$ – довжина хвилі збудженого лазерного опромінювання. Ширину D- і G-моди визначали на основі двох лоренціан (рис. 3.3). Залежність середнього розміру графітових фрагментів від температури карбонізації (рис. 3.4) демонструє зменшення середнього поперечного розміру частинок графітових фрагментів від 9,86 до 8,02 нм в діапазоні температур $400 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Підвищення температури до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ і $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ призводить до зростання кількості графітових включень, що можна пояснити процесом самоорганізації частинок [141].

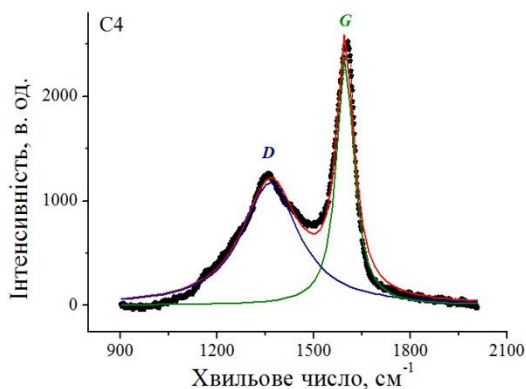


Рис. 3.3. Спектр КРС для ПВМ, отриманого при $400 \text{ }^\circ\text{C}$

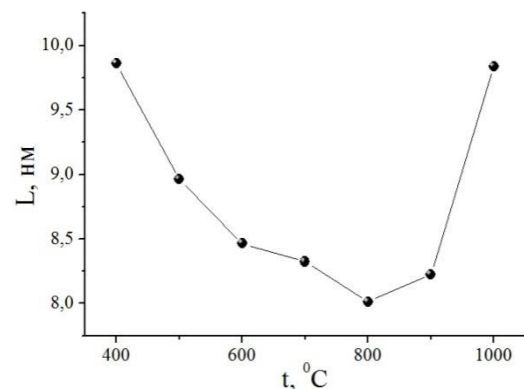


Рис. 3.4. Залежність середнього розміру графітових фрагментів від температури карбонізації ПВМ

Отримані для досліджуваних вуглецевих матеріалів КРС-спектри є візуально схожими, тому проводилося детальніше їх вивчення. За допомогою програми Origin 6.1 здійснювалася апроксимація спектрів п'ятьма контурами Лоренца (G, D1, D2, D3, D4) (рис. 3.5), які підходять для спектрів першого порядку і дають найточніші характеристики для ПВМ. З аналізу отриманих спектрів ідентифіковано такі смуги: G ($\sim 1589 \text{ см}^{-1}$) – відповідає ідеальній

графітовій решітці (E_{2g} -симетрія) [113, 145]; D1 (D) ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) – розупорядкована графітова решітка (краї графенового шару, A_{1g} симетрія) [113, 145]; D2 ($\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$) – розупорядкована кристалічна ґратка графіту (поверхневі шари графену, E_{2g} -симетрія), спостерігається як крило G-моди [145]; D3 ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) – аморфний вуглець [114]; D4 ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) – розупорядкована графітова ґратка (A_{1g} симетрія) [114, 145], полієни [146], іонні домішки [147].

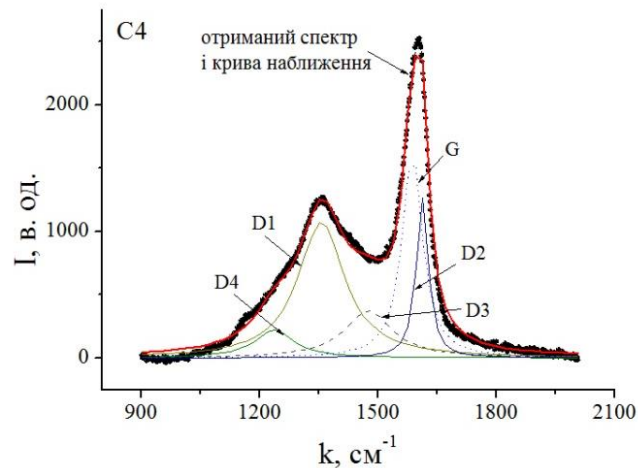


Рисунок 3.5. Типовий КРС-спектр та результат його моделювання для ПВМ, отриманого при температурі 700 °С

Використовуючи дані апроксимації КРС, було визначено повну ширину лінії на половині висоти (FWHM) і відносну та інтегральну інтенсивності всіх кривих (рис. 3.6). Ступінь розупорядкування ПВМ відображається значенням ширини D- і G-смуг на половині їх висоти. Зменшення ширини D3- та D4-смуг (рис. 3.6 (а)) свідчить про зниження ступеня розупорядкування, що спостерігається для ПВМ отриманих в діапазоні 400 – 800 °С. Карбонізація при 900 °С і 1000 °С призводить до зростання кількості аморфного вуглецю та збільшення ступеня розупорядкування графітової ґратки. Взаємозв'язок між значенням півширини кривих інтенсивностей D1 і G та відношенням їх інтегральних інтенсивностей I_{D1}/I_G вказує на зменшення обох параметрів. Зростання значення I_{D1}/I_G (рис. 3.6 (б)) для вуглецевих матеріалів С1 - С5, ймовірно, вказує на зростання аморфної складової внаслідок збільшення пористої

структури ПВМ. Зменшення відношення I_{D1}/I_G для зразків С6 і С7, ймовірно, є результатом інтенсивнішого процесу графітизації, що є логічно для більш високих температур процесу синтезу.

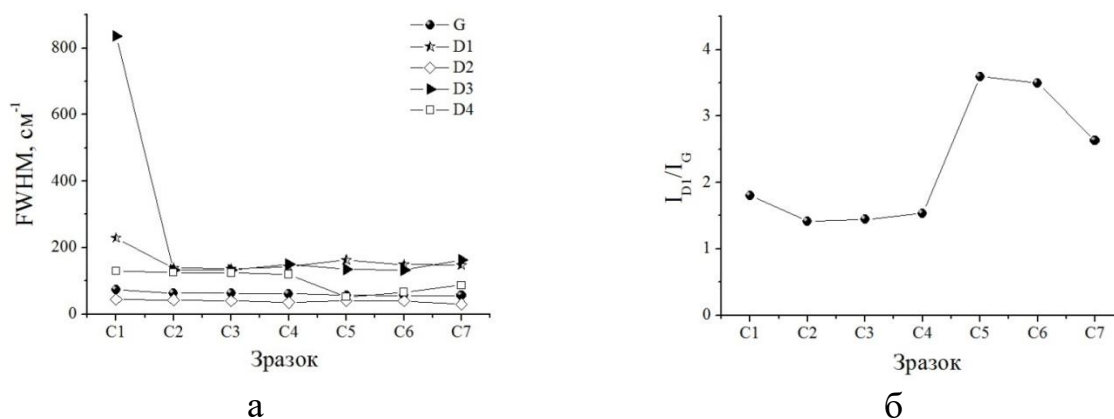


Рисунок 3.6. Значення повної ширини лінії на половині висоти FWHM (а) та відношення інтегральних інтенсивностей (б) для карбонізованих ПВМ

Для детальнішого вивчення стану поверхні отриманих ПВМ, а саме ідентифікації наявних на поверхні вуглецевого матеріалу функціональних груп, застосовувався метод ІЧ-Фур'є спектроскопії. Інформація про наявні на поверхні ПВМ функціональні групи дасть можливість встановити причини зміни фізико-хімічних властивостей вуглецевого матеріалу.

Інфрачервоний спектр ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) можна умовно розділити на чотири області: область розтягу X–H ($4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$), область потрійного зв'язку ($2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$), область подвійного зв'язку ($2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) та область «відбитків пальців» ($1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$), яка характеризується спектром молекули, що може мати сотню і більше смуг поглинання [148]. Аналізуючи ІЧ-спектри для зразків отриманого ПВМ (рис. 3.7), можна сказати, що для всіх зразків в діапазоні $900 - 600 \text{ cm}^{-1}$ спостерігаються піки, які відповідають за коливання ароматичних молекул C–H. Для зразків С1 - С3 помітний пік при 870 cm^{-1} , який зазвичай пов'язують із симетричною деформацією групи CO_3 [149]. Присутність в спектрах (С1 - С3) піку 1590 cm^{-1} обумовлена режимом розтягу $\text{C}=\text{C}$ (sp^2) зв'язків ароматичних кілець та вказує на присутність алкенів, які відповідно характеризують валентні коливання C–H

зв'язків у CH_2/CH_3 групах [149]. На ІЧ-спектрах для зразків С4 - С7 (рис. 3.7) наявна смуга поглинання при 1989 см^{-1} , яка пов'язана з комбінаційними коливальними модами у структурі ВМ. Смути в області 2100 см^{-1} зумовлені розтягом $\text{C}=\text{C}$ та $\text{C}=\text{O}$ зв'язків. Розтягування карбонілу – одне з найпростіших поглинань, яке можна розпізнати в інфрачервоному спектрі. Зазвичай це найінтенсивніша смуга в спектрі, яка залежить від типу зв'язку $\text{C}=\text{O}$ [148].

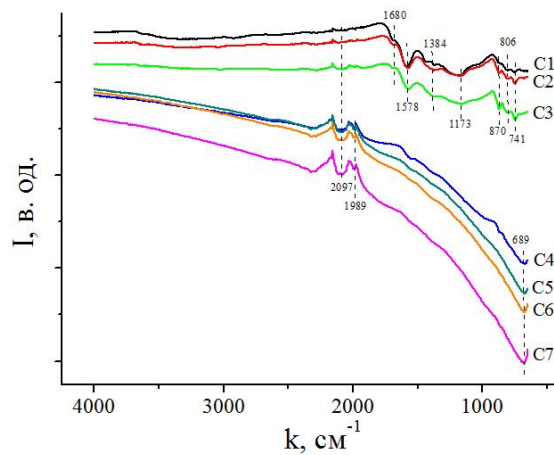


Рисунок 3.7. ІЧ-спектри ПВМ, отриманих при різних температурах карбонізації

Застосування вуглецевих матеріалів в системах накопичення та збереження енергії вимагає чіткого розуміння їх нанопористої структури. Зокрема, пористість матеріалів разом із розміром пор та загальною площею питомої поверхні повинні бути точно відомі. З цією метою в роботі було застосовано методи малокутового X-променевого розсіювання та низькотемпературної порометрії як ефективні і взаємодоповнюючі методи дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів [150].

Криві інтенсивності SAXS в подвійних логарифмічних координатах для вуглецевих зразків наведені на рис. 3.8. Монотонний спад кривих у всьому кутовому інтервалі свідчить про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей. Дана залежність притаманна всім зразкам ПВМ, не залежно від температури отримання. Як видно з рисунка, в інтервалі значень хвильових векторів від $s_0 = 0,007 \text{ \AA}^{-1}$ до $s_1 = 0,04 \div 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ спостерігається лінійний спад інтенсивності розсіювання, що вказує на степеневу залежність

$I(s) \sim s^{-n}$. У зразках, карбонізованих при температурах $400 \div 600 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.8 (а-в)), показник нахилу близький до $n \approx 4$, що вказує на виконання закону Порода про розсіяння гладкою поверхнею поділу між порами та вуглецевою основою [151].

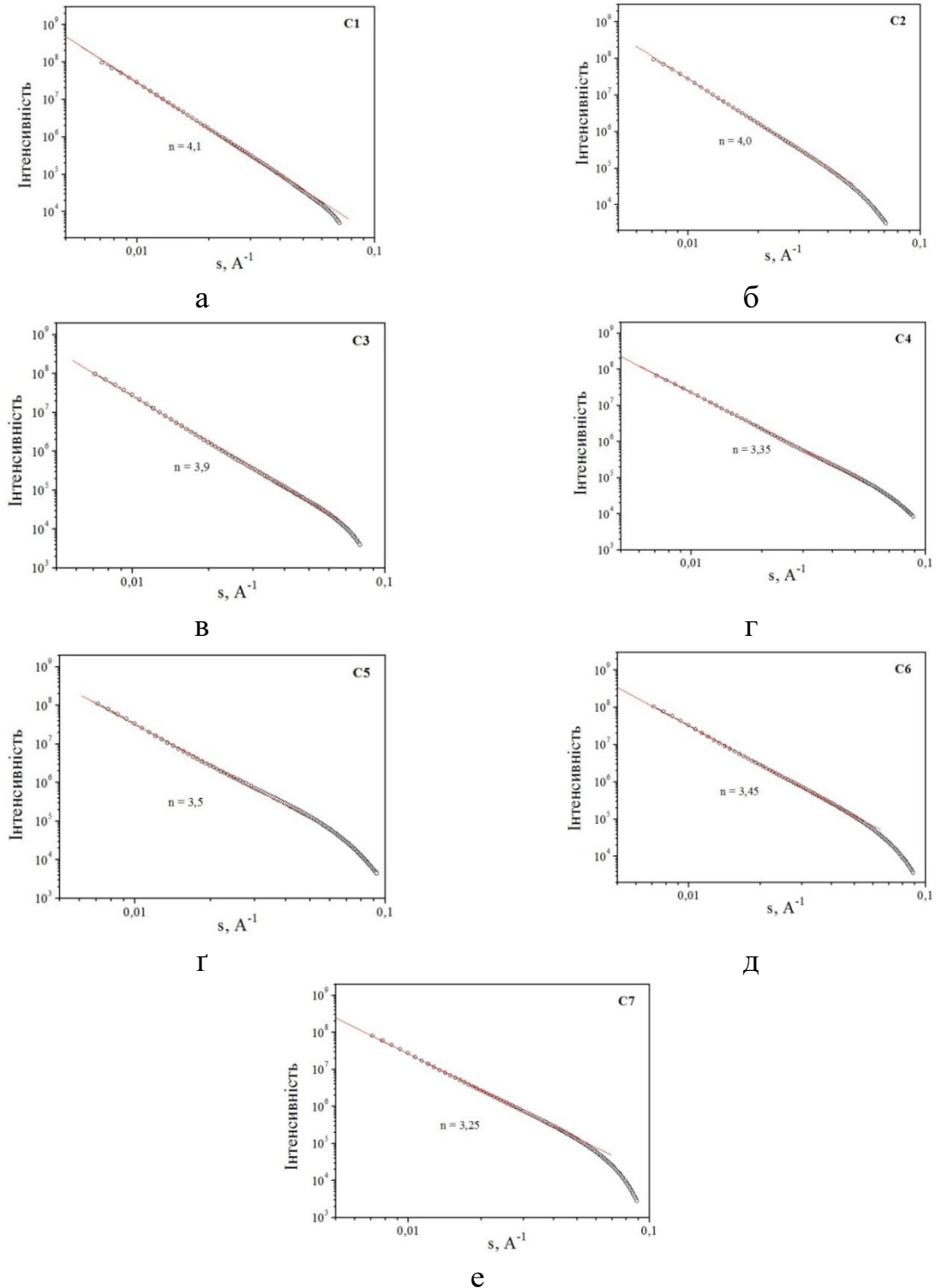


Рисунок 3.8. Криві інтенсивності малокутового розсіяння зразків ПВМ, отриманих при $400 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

У той же час для зразків, отриманих при температурах $700 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається суттєве зниження показника нахилу в даному кутовому інтервалі (рис. 3.8 (г-е)). Оскільки значення n потрапляє в інтервал $3 \leq n \leq 4$, даний результат вказує на розсіяння негладкою (фрактальною) поверхнею з фрактальною розмірністю $D = 6 - n$. Як видно з рис. 3.9, фрактальна розмірність поверхні виявляє виражену тенденцію до збільшення з підвищенням температури карбонізації, що особливо проявляється для зразків, отриманих при $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Подальше підвищення температури карбонізації вже не призводить до суттєвої зміни фрактальної розмірності поверхні [150].

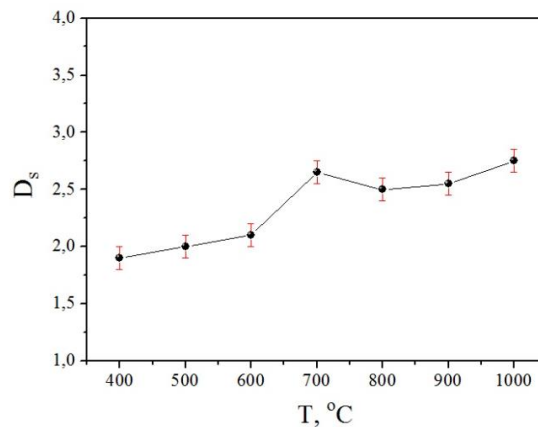


Рисунок 3.9. Залежність фрактальної розмірності поверхні поділу «вуглецева основа – пора» від температури карбонізації

В інтервалі значень хвильових векторів від $s_l = 0,04 \div 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ до $s_{\max} \approx 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ спостерігається відхилення від ступеневої зміни інтенсивності розсіяння. У той же час, на кривих інтенсивності розсіяння, перебудованих в координатах Гіньє $\ln I(s) = f(s^2)$, в даному інтервалі значень s спостерігається лінійна залежність (рис. 3.10). Такий результат можна пояснити розсіянням монодисперсними порами найменших розмірів, для якого залежність $I(s)$ описується формулою Гіньє:

$$I(s) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} s^2 R_g^2\right), \quad (3.2)$$

де $I(0)$ - повна довжина розсіяння, R_g - радіус інерції пор [151].

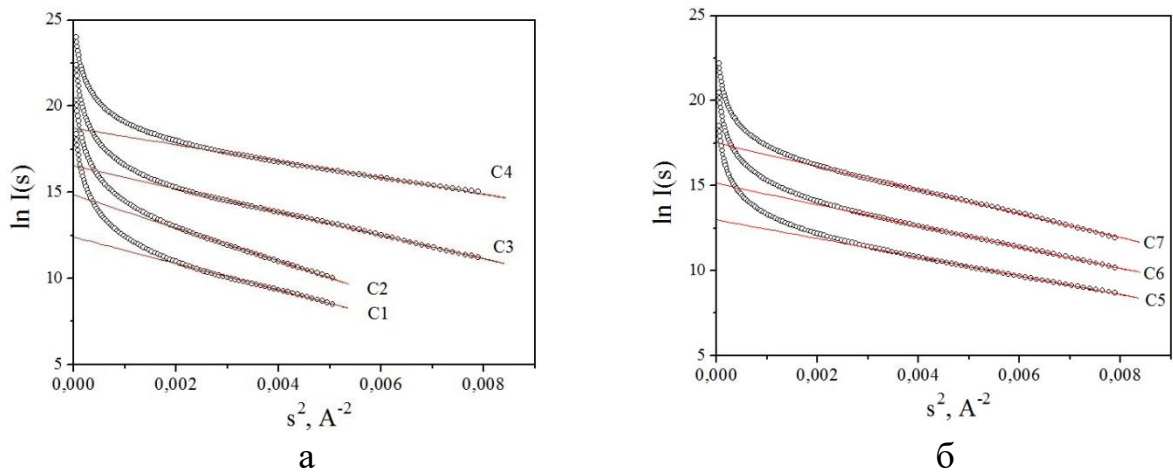


Рисунок 3.10. Криві інтенсивності розсіяння, перебудовані в координатах Гінє

Функції об'ємного розподілу пор, наведені на рис. 3.11, ілюструють суттєві зміни в розподілі пористого простору, які корелюють зі змінами фрактальних характеристик зразків. Як видно, найбільш суттєві зміни в розподілі пор спостерігаються в зразках, отриманих при температурах, вищих 700 °С (зразки С4 - С7).

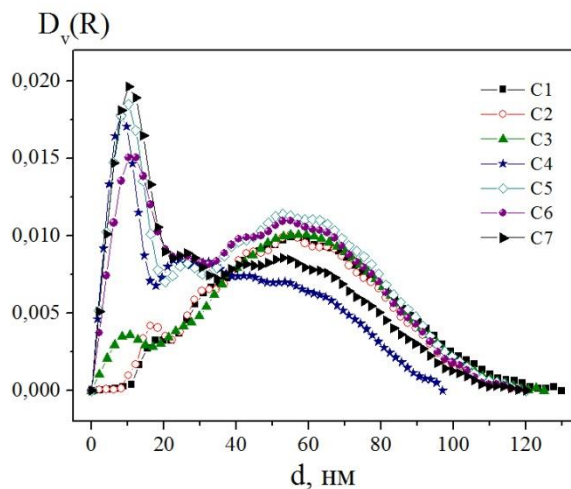


Рисунок 3.11. Об'ємні функції розподілу пор

На рис. 3.12 (а) наведено температурну зміну ефективних радіусів пор, що дають найбільший внесок у формування пористого об'єму. З підвищенням температури карбонізації чітко спостерігається збільшення частки мезопор, що особливо виражено для зразків, отриманих при 700 °С. Видно, що зразки, карбонізовані при температурах 400 ÷ 600 °С, характеризуються макропористою структурою, максимум пористого об'єму

яких відповідає порам з $R \approx 30$ нм. У той же час, зразки отримані при $700 \div 1000$ °С є мезопористими з найбільш ймовірним ефективним радіусом пор $R \approx 5$ нм. Середні радіуси пор (рис. 3.12 (б)) зазнають найбільших змін в інтервалі температур обробки $400 \div 700$ °С, де власне відбувається перехід від гладкої до фрактальної поверхні поділу.

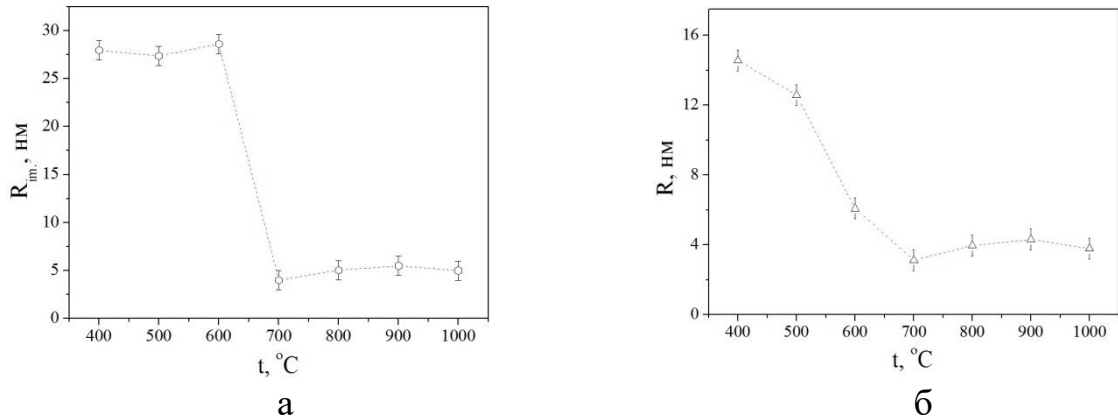


Рисунок 3.12. Температурна зміна найбільш ймовірних (а) та середніх (б) радіусів пор

Розрахунок інтегральних інваріантів розсіяння, таких як інтегральний інваріант Порода (Q_p) та константа Порода (K_p), показує їх збільшення з ростом температури карбонізації вихідної сировини, що також є особливо вираженим для зразка, отриманого при 700 °С (рис. 3.13, а, б).

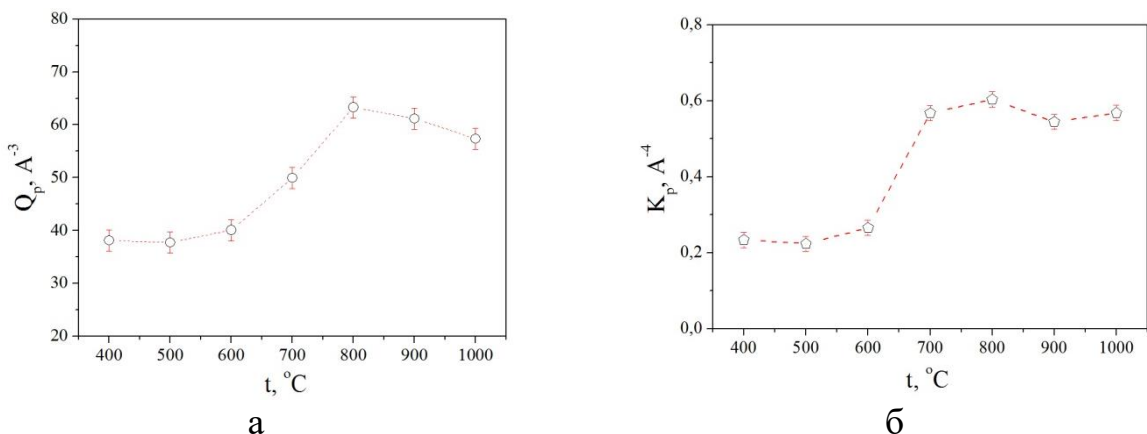


Рисунок 3.13. Залежність інтегрального інваріанта Q_p (а) та константи Порода K_p (б) від температури карбонізації вихідної сировини

Карбонізація при температурах $800 \div 1000$ °С вже не призводить до суттєвої зміни інтегральних характеристик розсіяння. Як результат, найбільшим значенням питомої площі поверхні пор (рис. 3.14)

характеризується зразок, отриманий при 700 °С з найменшим середнім радіусом пор.

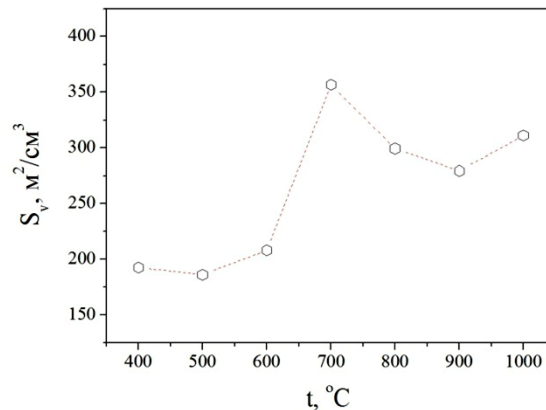


Рисунок 3.14. Температурна залежність питомої площі поверхні для зразків ПВМ

Питому площу поверхні S_v та усереднений за об'ємом радіус пор R визначали використовуючи інтегральні характеристики розсіяння (інтегральний інваріант Q_p та константу Порода K_p) (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Параметри пористої структури ПВМ, отримані методом SAXS

Зразок	$Q_p \cdot 10^3, \text{нм}^{-3}$	$K_p \cdot 10^4, \text{нм}^{-4}$	D_v	$R_{\text{im}}, \text{нм}$	$R, \text{нм}$	$S_v, \text{м}^2/\text{см}^3$
C1	38,1	0,230	1,9	27,9	14,6	190
C2	37,7	0,220	2,0	27,4	12,6	185
C3	40,1	0,270	2,1	28,5	6,10	208
C4	50,0	0,570	2,65	4,0	3,15	357
C5	63,3	0,600	2,50	5,05	3,95	300
C6	61,2	0,550	2,55	5,50	4,30	279
C7	57,4	0,570	2,75	5,0	3,80	311

Подальше дослідження впливу температури карбонізації вихідної сировини на структуру отриманих ПВМ проводили за допомогою методу низькотемпературної порометрії. Для усіх зразків ПВМ отримали ізотерми адсорбції/десорбції азоту (рис. 3.15). Усі ізотерми відносяться до ізотерм II типу, які спостерігаються при полімолекулярній адсорбції [103]. Для всіх зразків ПВМ на ізотермах спостерігається гістерезис, який пов'язують з капілярною конденсацією в мезопорах, та розбіжність гілок адсорбції і десорбції в області низьких відносних тисків p/p_0 , який називається

гістерезисом низького тиску. У літературі зустрічається кілька пояснень можливих причин його появи: необоротна хімічна взаємодія адсорбат-адсорбент; набухання просторового високомолекулярного каркасу адсорбенту; необоротне утримування молекул адсорбату в порах з розміром, близьким до розміру молекул адсорбату [152, 153]. Характер ізотерм свідчить про те, що температура карбонізації впливає на розвиток пористої структури вуглецевого матеріалу.

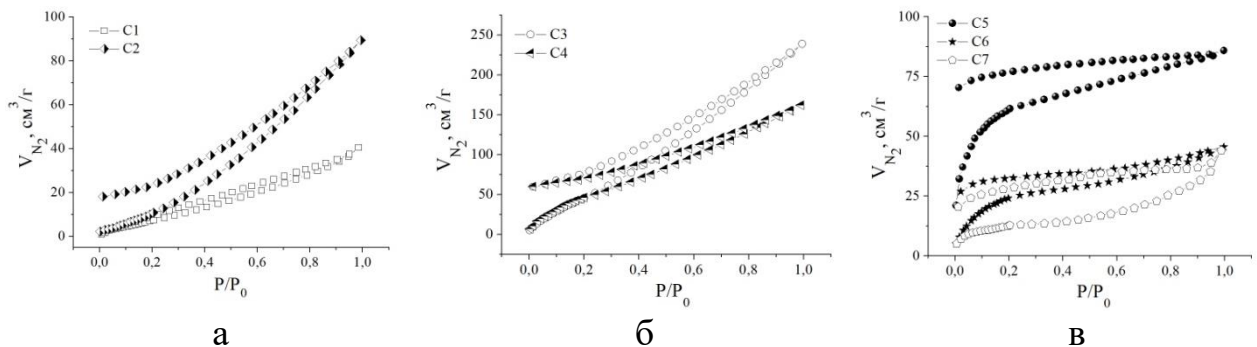


Рисунок 3.15. Ізотерми сорбції азоту, отримані для зразків ПВМ

Розмір пор досліджуваних зразків ПВМ можна оцінити, проаналізувавши криві розподілу пор за розмірами, отримані за допомогою методу ВЈН (рис. 3.16). З рисунка видно, що більшість пор – це пори розмірами 3-5 нм, що входить в інтервал коректності визначення (від ~ 2 до ~ 50 нм) розмірів мезопор. За максимумами на даних залежностях можна стверджувати про значний вміст в зразках мезопор із середнім діаметром 3-5 нм. У цьому інтервалі можна застосовувати рівняння Кельвіна, яке використовується в моделі ВЈН [106], припустивши, що всі пори циліндричні. Це припущення може внести деяку похибку в оцінку розподілу пор за розмірами для досліджуваних зразків. Проте, відомо, що метод ВЈН успішно застосовується практично для всіх типів пористих матеріалів. Крім того, для розрахунку використовувалася десорбційна гілка ізотерми, яка в багатьох випадках є ближчою до термодинамічної рівноваги.

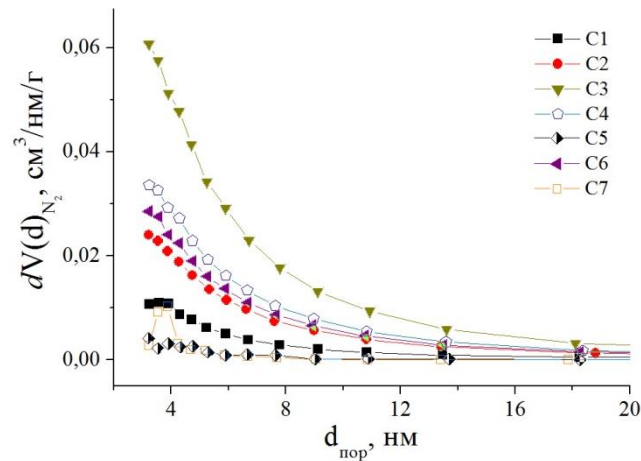


Рисунок 3.16. Криві розподілу пор за розмірами для ПВМ за методом ВЈН

На основі експериментальних ізотерм сорбції-десорбції азоту та за допомогою програмного забезпечення NovaWin, були визначені характеристики пористої структури ПВМ (табл. 3.3). Аналіз ізотерм вказує на те, що значний внесок в питому площу поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$) і загальний об'єм пор (V_{Σ}) роблять пори діаметром $\sim 2\text{-}4$ нм (рис. 3.16). Питома площа поверхні обчислювалася за допомогою багатоточкового методу ВЕТ при лінійній залежності $1/[W(p_0/p)-1]$ від p/p_0 в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення p/p_0 в межах від 0,05 до 0,35 [154]. В даному діапазоні графік ВЕТ лінійний для всі зразків ПВМ (коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,999$), що говорить про хорошу застосовність даної моделі для розрахунку питомої поверхні вуглецевих зразків. Крім того, значення константи C ($C = 50 \div 100$) говорить про можливість застосування методу ВЕТ для отримання і подальшого застосування експериментальних даних, і є критерієм коректності визначення питомої поверхні. З табл. 3.3 видно, що при збільшенні температури карбонізації від 400 до 800 °С (зразки C1 - C5) зростає питома площа поверхні ПВМ. Проте подальше збільшення температури (C6 і C7) спричиняє зменшення $S_{\text{ВЕТ}}$, ймовірно, внаслідок графітизації та ущільнення ПВМ. Слід зазначити, що збільшення температури карбонізації і активації вихідної сировини в інтервалі від 400 до 800 °С призводить до зменшення об'єму мезопор та зростання мікропор. За

умов термічної карбонізації вихідної сировини при температурі 800 °С (зразок С5) значення $S_{\text{ВЕТ}}$ досягає максимуму і дорівнює 238 м²/г, відношення об'єму мікропор (V_{mic}) до загального об'єму пор становить 48 %, а середній діаметр пор ($d_{\text{пор}}$) даних зразків – 2,2 нм (табл. 3.3). Для визначення об'єму мікропор за наявності мезопор використовували t-метод. Цей метод включає вимірювання кількості азоту, адсорбованого зразком при різних значеннях низького тиску. Процедура є такою ж, як і при вимірюванні площі поверхні ВЕТ, але вона розширює діапазон тиску, щоб дозволити розрахувати зовнішню поверхню, тобто поверхню немікропористої частини матеріалу, та побудувати графік залежності об'єму адсорбованого газу від t – статистичної товщини адсорбованої плівки. У програмному забезпеченні NovaWin значення t розраховувалося як функція відносного тиску за допомогою рівняння de Boer. V_{Σ} і $d_{\text{пор}}$ розраховували методом ВДН [105].

Таблиця 3.3

Параметри пористої структури ПВМ

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{mic} , см ³ /г	$V_{\text{mic}}/V_{\Sigma}$, %	$d_{\text{пор}}$, нм
С1	39	0,063	–	–	6,5
С2	80	0,138	–	–	6,9
С3	207	0,370	–	–	7,2
С4	223	0,251	–	–	4,5
С5	238	0,133	0,064	48	2,2
С6	80	0,156	–	–	7,8
С7	47	0,068	0,013	19	5,9

Як правило, метод ВДН застосовують в інтервалі тисків $(0,4 - 0,967)p/p_0$, тобто даний метод некоректно застосовувати для розподілу за розмірами пор діаметром < 2 нм. Тому для аналізу мікропористої структури ПВМ був використаний DFT-метод. Для отримання розподілу пор за розмірами використано NLDFT-модель у наближенні щілиноподібних пор [107]. Розвиток пористої структури вуглецевих матеріалів можна прослідкувати, розглянувши гістограми, представлені на рис. 3.17. Аналіз отриманих залежностей вказує на те, що збільшення температури карбонізації від 400 до 800 °С (рис. 3.17 (а-г)) призводить до утворення мікропор діаметром 1 -

1,5 нм, а найбільший об'єм мікропор відповідного розміру має вуглецевий матеріал, отриманий при 800 °С (зразок С5). Подальше збільшення температури карбонізації призводить до зменшення об'єму мікропор діаметром 1,5 - 2 нм, проте зростає об'єм пор 4 - 6 нм (рис. 3.17 (г-е)). Це може бути пов'язано з вигоранням вуглецевого матеріалу, що супроводжується розширенням наявних мікропор. Слід зазначити, що результати, отримані методом ВН (табл. 3.3), корелюються із результатами, отриманими згідно NLDFT-моделі (рис. 3.17).

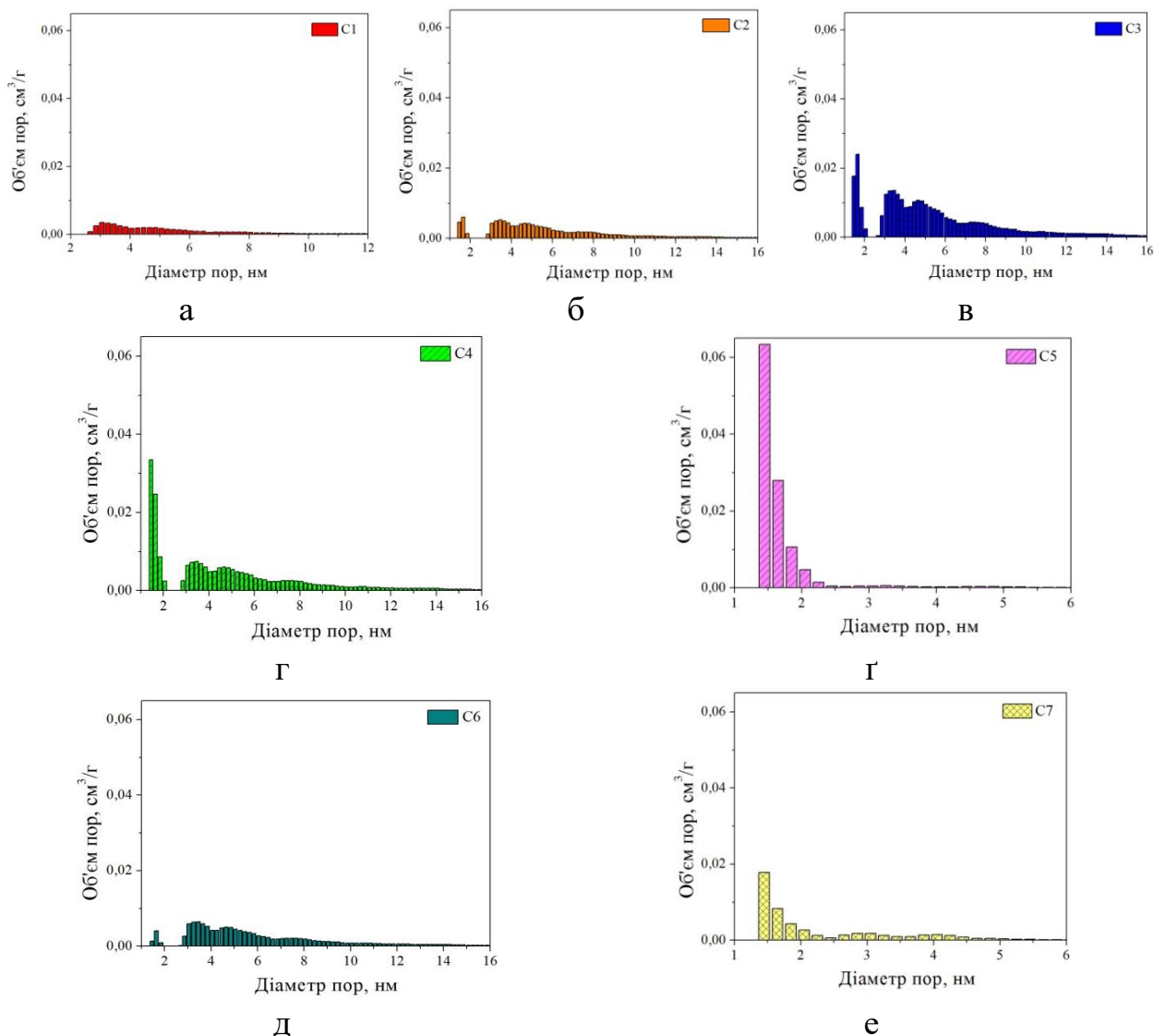


Рисунок 3.17. Розподіл пор за розмірами за методом NLDFT

Методи характеристики поверхні, засновані на фрактальній геометрії, описують топографію реальних поверхонь у термінах «показника шорсткості», відомого як фрактальна розмірність. Фрактальна розмірність, розрахо-

вана з використанням даних адсорбції/десорбції азоту, є практичним методом для дослідження неоднорідності пористої структури довільної форми твердих тіл. Відомо декілька різних теорій аналізу даних адсорбції газу для розрахунку фрактальної розмірності. Серед різноманітних підходів, запропонованих у літературі для оцінки фрактальної розмірності, один із методів, що набув популярності, є метод Неймарка-Кисельова (НК), оскільки в ньому використовують дані окремих ізотерм адсорбції/десорбції газу [155, 156].

Термодинамічний метод Неймарка передбачає, що площа поверхні (S) фрактального твердого тіла (пропорційна фундаментальному відношенню до значення фрактальної розмірності D) може бути розрахована за рівнянням, розробленим Кисельовим [105, 156]:

$$S = \frac{RT}{\sigma} \int_{N_1}^{N_h} [-\ln(p/p_0)] dN, \quad (3.3)$$

де R – універсальна газова константа, T – температура адсорбції, σ – поверхневий натяг адсорбату, N – кількість адсорбованого газу, N_h – кількість адсорбованого газу, коли p/p_0 наближається до 1, а N_l – кількість адсорбованого газу на початку петлі гістерезису. Фрактальну розмірність D поверхні в цьому методі можна розрахувати, застосовуючи вираз:

$$\ln S = (D - 2) \ln[\ln(p/p_0)] + const. \quad (3.4)$$

Важливо, що даний метод можна застосовувати в області ізотерми адсорбції, де відбувається капілярна конденсація. Слід зазначити, що коли в процесі адсорбції домінують сили капілярної конденсації, то значення D , розраховані НК-методом, добре узгоджуються із відповідними значеннями, які можна розрахувати, використовуючи рівняння Френкеля-Хелсі-Хілла [156].

Для розрахунку фрактальної розмірності зразків ПВМ використовувалися криві адсорбції азоту N_2 (рис. 3.15), оскільки на неї майже не впливає синергетичний ефект пор різної геометрії [157]. На рис. 3.18 зображено логарифмічні залежності згідно з НК-методом, побудовані за експериментальними ізотермами адсорбції для зразків ПВМ (С1 і С5).

Оскільки, кумулятивна площа S була прийнята як еквівалентна площі адсорбенту, то графік залежності $\ln(S)$ від $\ln(d)$ також повинен давати лінійну залежність в межах багаточислової області ізотерми, з якої можна обчислити фрактальну розмірність D . Залежності $\ln(S)$ від $\ln(d)$ були отримані, використовуючи програмне забезпечення NOVA 2200e і є схожими для усіх зразків ПВМ (C1 - C7) та демонструють близькі до лінійних відповідні логарифмічні залежності [158].

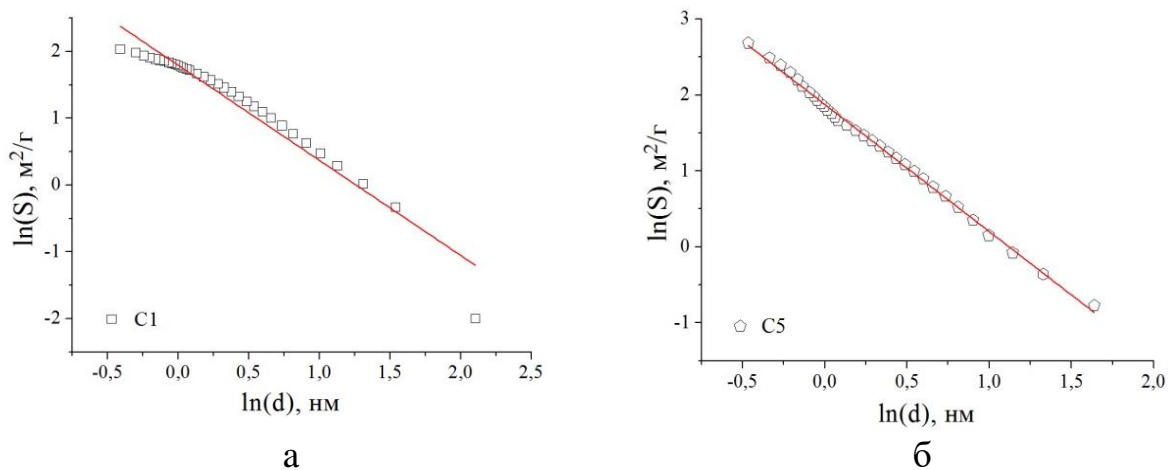


Рисунок 3.18. Типові логарифмічні графіки розрахунку фрактальної розмірності D для вуглецевих зразків C1(а) і C5 (б) (НК-метод)

Результати фрактального аналізу подані в табл. 3.4, де наведено повний набір аналізованих вуглецевих зразків та їх фрактальну розмірність D , розраховану НК-методом. Представлені в табл. 3.4 дані D показують, що збільшення температури карбонізації рослинної сировини зумовлює спочатку зростання значення параметра D , а потім його зменшення. Слід зазначити, що у матеріалах довільної форми значення фрактальної розмірності становить від 2 до 3. Значення $D = 2$ вказують на регулярність і гладкість поверхні, а $D = 3$ вказують на дуже шорстку або нерівну поверхню [155, 158]. Для вуглецевих зразків C1, C5 - C7 значення фрактальної розмірності D прямує до 2, що може свідчити про формування майже гладкої поверхні (табл. 3.4). Для зразків C2 - C4 значення D перевищує 2 і знаходиться в інтервалі 2,18 - 2,56, що можна пояснити нерівностями поверхні, розвитком внутрішньої пористої структури та шорсткістю поверхні.

Таблиця 3.4

Результати наближення логарифмічних графіків розрахунку фрактальної розмірності та значення поверхневої фрактальної розмірності D зразків ПВМ

Зразок	Наближення кривої $\ln(S)$ від $\ln(d)$		D
	Нахил	Коефіцієнт кореляції	
C1	$-1,42 \pm 0,06$	0,95	$1,79 \pm 0,04$
C2	$-1,61 \pm 0,09$	0,90	$2,18 \pm 0,07$
C3	$-1,37 \pm 0,04$	0,97	$2,56 \pm 0,03$
C4	$-1,59 \pm 0,06$	0,96	$2,41 \pm 0,04$
C5	$-1,67 \pm 0,02$	0,99	$1,87 \pm 0,01$
C6	$-1,41 \pm 0,02$	0,99	$1,71 \pm 0,01$
C7	$-0,95 \pm 0,02$	0,99	$1,68 \pm 0,01$

СЕМ зображення поверхні ПВМ, синтезованого при $800\text{ }^\circ\text{C}$, при різних показниках збільшення представлено на рис. 3.19. Як видно з рисунка, даний матеріал характеризується мезо- та мікроструктурою, на поверхні наявні мікротріщини, круглої та овальної форми пори, розмір яких лежить у діапазоні приблизно від $0,2$ до 45 мкм . Поодинокі включення білого кольору, які спостерігаються на поверхні, ймовірно, пов'язані із залишками золи, утвореної в процесі термічної карбонізації.

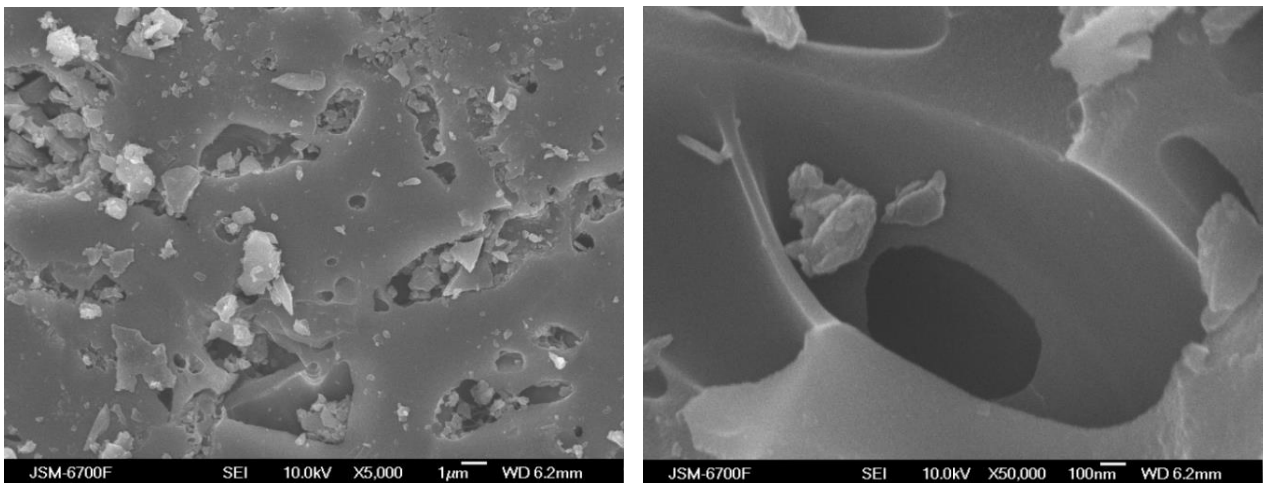


Рисунок 3.19. СЕМ-зображення ПВМ

Співвідношення основних елементів, наявність та природа домішок – це один із ключових моментів у розробці наноматеріалів. Тому, для ідентифікації елементного складу у шкарлупі волоського горіха і вуглецевому каркасі

проводили хімічний елементний аналіз золи, отриманої із досліджуваних зразків ПВМ. Очікувано, що вміст того чи іншого елемента у золі кожного зразка буде приблизно однаковим, оскільки хімічний елементний склад ПВМ буде визначатися природою вихідної сировини, а не температурою карбонізації. Усереднені значення відсоткового вмісту хімічних елементів, отриманих для кожного зразка, на основі чого була розрахована маса елементів, які містяться в 1 г ПВМ наведені в табл. 3.5. Вихідна сировина містить в основному Ca і K, як найбільш поширені елементи, а також значну кількість Mg, Al і Si.

Таблиця 3.5

Мінеральний склад вихідної сировини (шкарлупи волоських горіхів) та карбонізованого вуглецевого матеріалу

Хімічний елемент	Концентрація мінералів у вихідній сировині, %	Концентрація хімічного елемента в золі, %	Маса хімічного елемента в золі, мг	Концентрація хімічного елемента в 1 г ПВМ, %
¹² Mg	6,476	2,323	0,165	0,016
¹³ Al	7,740	0,868	0,062	0,006
¹⁴ Si	11,294	2,972	0,211	0,021
¹⁵ P	3,294	6,202	0,440	0,044
¹⁶ S	1,938	2,400	0,170	0,017
¹⁷ Cl	2,991	-	-	-
¹⁹ K	39,312	1,495	0,106	0,011
²⁰ Ca	25,499	36,910	2,621	0,262
²² Ti	-	0,186	0,013	0,001
²⁴ Cr	-	2,246	0,159	0,016
²⁵ Mn	-	0,449	0,032	0,003
²⁶ Fe	1,120	6,246	0,443	0,044
²⁸ Ni	-	0,203	0,014	0,001
²⁹ Cu	0,135	0,104	0,007	0,001
³⁰ Zn	0,102	0,140	0,010	0,001
³⁸ Sr	-	0,221	0,016	0,002

Дослідження золи показало (табл. 3.5), що найбільший процентний вміст мають елементи Ca (36,91 %), Fe (6,246 %) і P (6,202 %). Концентрація Mg, Si, K, S, Cr становить близько 1-3 %. Процентний вміст Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr у золі < 1%.

3.2. Еволюція пористої структури вуглецевого матеріалу внаслідок термічної активації

Вуглецеві наноматеріали, які використовуються в якості матеріалу електродів електрохімічних джерел накопичення енергії, повинні відповідати певним вимогам – мати високу електропровідність, добру змочуваність поверхні, контрольовану морфологію та пористу структуру, яка характеризується такими величинами, як питома площа поверхні, розподіл об'єму пор за розміром та ін. Для отримання необхідних значень цих параметрів вуглецеві матеріали піддають термічній чи хімічній активації, тобто, процесам, які сприяють розвитку їх пористої структури [159]. Варіюючи умови активації (атмосферу, час, температуру, спеціальні добавки), можна контролювати загальну питому площу поверхні отриманих ПВМ та їх внутрішню порувату структуру, яка характеризується розподілом пор за розмірами.

ПВМ, отриманий в результаті карбонізації і активації при температурі 800 °С, умовне позначення якого С5 (розділ 3.1), піддавався додатковій термічній обробці [114]. Його засипали у керамічну посудину, поміщали в муфельну піч та здійснювали додаткову термічну активацію при температурі 400 °С протягом 1 год – зразки СА1, 2 год – СА2 і 3 год – СА3 відповідно. Схематично процес отримання термічно активованого ПВМ представлений на рис. 3.20.



Рисунок 3.20. Схематична ілюстрація отримання активованого ПВМ

Структурні характеристики пористих вуглецевих матеріалів є проміжними між кристалічними і аморфними матеріалами [141]. Вуглецеві

наноматеріали можуть бути описані як ієрархічні системи, що складаються з турбостратних нанодоменів, утворених спотвореними пакетами графітових шарів, випадково орієнтованих і з'єднаних зв'язками sp^3 . Ця модель передбачає наявність як мікропор (розмір менше 2 нм), так і мезопор (розмір в діапазоні 2 - 50 нм), тип яких (циліндричні, щілиноподібні тощо) і їх концентрації визначатимуть адсорбційні та ємнісні властивості ПВМ. Усі синтезовані зразки вуглецевого матеріалу демонструють подібні дифракційні спектри (рис. 3.21 (а)), з двома широкими піками для кутів 2θ приблизно 23° та 43° , що відповідають (002) і (10) відбиттю турбостратного вуглецю. Пік (10) є результатом перекриття (100) і (101) відображень [160]. Збільшення тривалості активації призводить до зростання напівмаксимуму повної ширини (FWHM). Отримані рентгенограми були проаналізовані та наближені за допомогою програмного забезпечення Origin з функціями псевдо-Фойгта для визначення (002) і (10) кутових положень піків ($2\theta_{hkl}$, у радіанах) і значень FWHM (β_{hkl} , у радіанах). Середні значення міжплощинної відстані d_{002} були розраховані відповідно до закону Брегга: $d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta_{002})$. Значення розміру графітового кристаліту (D_{002}) вздовж перпендикуляра до базисної площини (002) були оцінені за допомогою рівняння Дебая-Шеррера: $D_{002} = 0,89 \lambda / \beta_{002} \cos \theta_{002}$. Бічні розміри графітових кристалів (L_{XRD}) вздовж базисної площини (002) були розраховані як: $L_{XRD} = 1,84 \lambda / \beta_{10} \cos \theta_{10}$ [161]. Збільшення тривалості активації викликає зменшення міжплощинної відстані (рис. 3.21 (б)). Спостережувані значення міжплощинної відстані (d_{002}) знаходяться в діапазоні 0,38 - 0,36 нм, що відповідає спотворенню графітової ґратки в порівнянні з графітом з $d_{002} = 0,335$ нм. Помітне зменшення розміру кристаліту D_{002} спостерігається лише для часу активації 3 години (рис. 3.21 (б)), що відповідає зменшенню середньої кількості складених шарів у графітові домени.

Зменшення товщини пакету вуглецевих шарів L_{XRD} графітових кристалітів від 3,79 до 2,52 нм відображає зміну d_{002} (коефіцієнт кореляції між d_{002} та L_{XRD} дорівнює 0,88) (рис. 3.21 (в)). Таким чином, збільшення

тривалості активації при фіксованій температурі призводить до зменшення як товщини, так і поперечних розмірів графітових кристалітів.

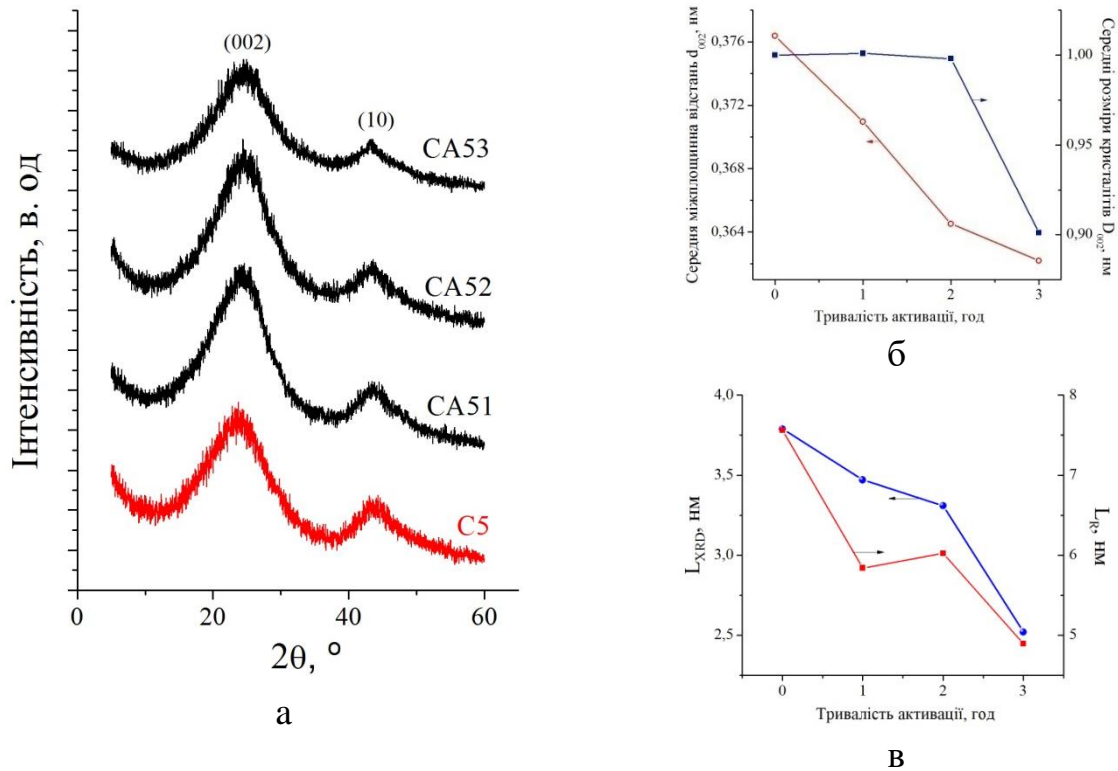


Рисунок 3.21. X-променеві зображення зразків ПВМ, отримані за різної тривалості процесу активації (а), значення міжплощинної відстані d_{002} і товщини кристалітів D_{002} (б), середніх бічних розмірів частинок L_{XRd} і бічних розмірів кристалітів L_R (в).

Згідно з даними низькотемпературної порометрії, зразки ПВМ СА51-СА53 характеризуються ізотермами адсорбції/десорбції азоту (рис. 3.22) II типу за класифікацією IUPAC [103]. Як видно з рисунків, на ізотермах присутні петлі гістерезису високого і низького тисків, що може вказувати на наявність в матеріалах значної кількості мезопор розміром 2 - 50 нм, в яких відбувається незворотна капілярна конденсація. Проте, на ізотермі зразка ПВМ СА51 (рис. 3.22 (а)) присутній гістерезис типу Н4 (за IUPAC), який притаманний матеріалам з вузькими щілиноподібними порами або складним матеріалам, що містять мікро- і мезопори. Для зразків СА52 і СА53 ізотерми мають петлі гістерезису типу Н3 (рис. 3.22 (б, в)). Даний тип гістерезису приписується матеріалам з щілиноподібними порами, проте не виключено наявності пор іншої форми, наприклад, циліндроподібних.

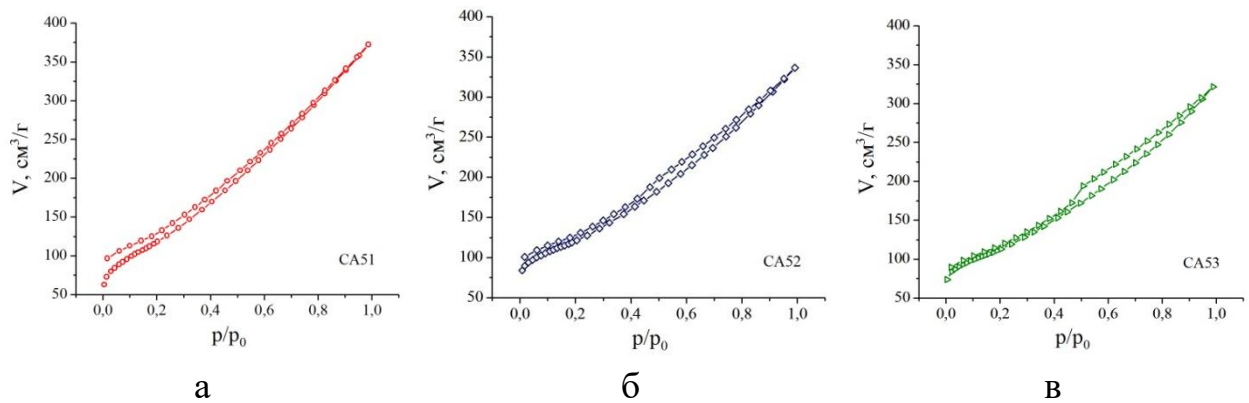


Рисунок 3.22. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту (-196 °С) для термічно активованих ПВМ при 400 °С протягом 1 год (а), 2 год (б) і 3 год (в)

Отримані ізотерми (рис. 3.22) дали змогу розрахувати параметри пористої структури ПВМ та проаналізувати вплив термічної активації на питому поверхню і розподіл пор за розміром. Характеристики пористої структури ПВМ до та після активації представлені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Параметри пористої структури термічно активованих ПВМ

Зразок	Площа поверхні (м ² /г)		Об'єм пор (см ³ /г)		V _{meso} /V _Σ (%)	d _{пор} (нм)
	S _{ВЕТ}	S _{micro}	V _Σ	V _{meso}		
C5	238	133	0,133	0,014	10,5	2,2
CA51	421	–	0,576	0,445	77,3	5,5
CA52	431	–	0,521	0,390	74,9	4,8
CA53	400	–	0,498	0,387	77,7	5,0

Як видно з таблиці, термічна активація при температурі 400 °С призводить до розвитку пористої структури вуглецевого матеріалу, не залежно від часу активації. Для активованих зразків значення питомої площі поверхні S_{ВЕТ} збільшується приблизно в 2 рази. Величину S_{ВЕТ} визначали виходячи з ізотерми адсорбції при $p/p_0 = 0,05 - 0,30$. ПВМ з максимальною питомою поверхнею 431 м²/г та об'ємом пор 0,521 см³/г був отриманий при тривалості активації 2 год. Аналізуючи дані порометрії (табл. 3.6), можна зробити висновок, що в результаті термічної активації було отримано мезопористі вуглецеві матеріали з відносним вмістом мезопор ~75 - 78 % та середнім діаметром пор близько 5 нм.

Розподіл мезопор за розмірами для зразків ПВМ (рис. 3.23) розраховували за допомогою методу ВЈН при відносних тисках $p/p_0 > 0,35$. На графіку можна відзначити максимум для пор з ефективним діаметром ~ 4 нм, який зростає зі збільшенням тривалості активації. Це свідчить про зростання кількості пор відповідного розміру.

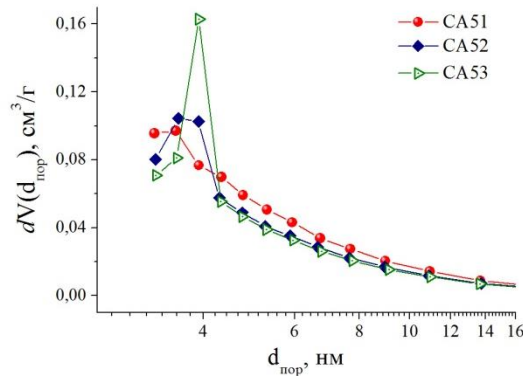


Рисунок 3.23. Розподіл мезопор за розмірами за методом ВЈН

Оскільки метод ВЈН обмежений при відносних тисках $p/p_0 < 0,35$, то для розподілу мікропор була застосована теорія нелокального функціоналу густини (NLDFT) для моделі щілиноподібних пор при $p/p_0 > 0,15$ (рис. 3.24). Даний метод дозволяє отримати розподіл пор з середнім діаметром 0,35-40 нм. Особливістю методу NLDFT є можливість описувати поступову зміну густини адсорбату поблизу стінки пори, оскільки класична теорія (рівняння Кельвіна (2.2)), на якій ґрунтується метод ВЈН, лише припускає, що густина буде такою самою, як і в рідкому стані.

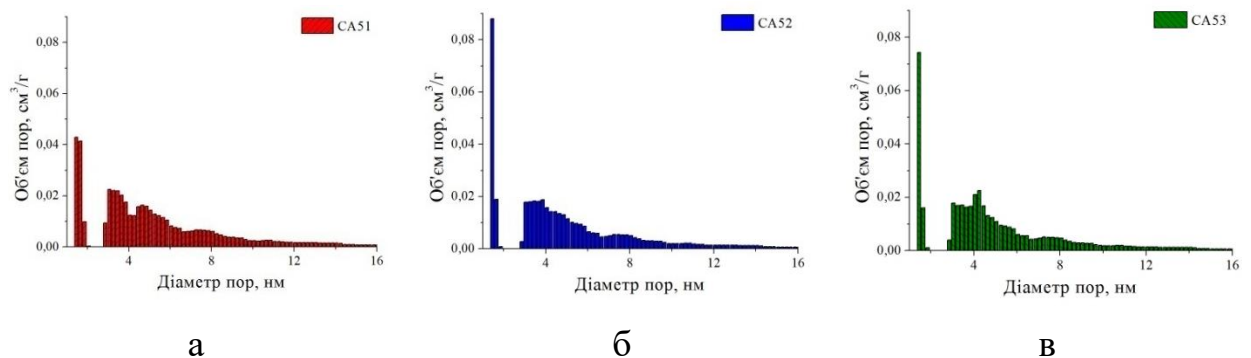


Рисунок 3.24. Розподіл пор за розмірами, розрахований NLDFT-методом

Вихідний ПВМ (С5) є мікропористим матеріалом з відносним вмістом об'єму мезопор 10,5 % (табл. 3.6). Отриманий DFT-методом розподіл пор

показує, що термічна активація стимулює розвиток мезопористої структури вуглецевого матеріалу. Для вуглецевого матеріалу, активованого протягом 1 год (рис. 3.24 (а)), спостерігається зменшення об'єму мікропор від 0,063 до 0,043 см³/г, активація протягом 2 і 3 год (рис. 3.24 (б, в)) супроводжується зростанням відповідної величини до ~ 0,08 см³/г. Даний розподіл демонструє, що для активованих зразків ПВМ основний об'єм пор змістився в діапазонах мікропор 1,5 - 2 нм та мезопор 3 - 8 нм ± 0,15 нм і мало залежить від тривалості активації.

Для характеристики нерегулярної і складної структури пор активованих ПВМ використовували метод Френкеля-Хелсі-Хілла [162]. Відповідно до цього методу фрактальну розмірність можна розрахувати за наступним рівнянням з використанням даних адсорбції азоту:

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = C + A \left[\ln\left(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right) \right], \quad (3.5)$$

$$A = D - 3, \quad (3.6)$$

де V – об'єм азоту, адсорбованого ПВМ при рівноважному тиску; V_0 – об'єм азоту, адсорбованого ПВМ моношаром при тиску насичення; p_0 – тиск насиченої пари азоту; A – степеневий показник, який залежить від фрактальних розмірностей і механізму адсорбції; C – константа адсорбції газу; D – фрактальна розмірність [105, 155].

Фрактальну розмірність поверхні активованих ПВМ досліджували, аналізуючи графічну залежність $\ln V$ від $\ln[\ln(p_0/p)]$ (рис. 3.25). Фрактальну розмірність розраховували, використовуючи ізотерми адсорбції азоту (рис. 3.22), нехтуючи ефектами поверхневого натягу адсорбату. Враховуючи відмінності в механізмах адсорбції газу між областями низького та високого тиску, фрактальні розмірності були визначені як D_{F1} та D_{F2} відповідно. Усі криві апроксимації були розділені на два сегменти з точкою розмежування $p/p_0 \approx 0,4$, що можна пояснити наявністю двох різних фрактальних особливостей у порах досліджуваних ПВМ. Таким чином, вибрані дві лінійні

ділянки залежності $\ln V$ від $\ln[\ln(p_0/p)]$ були результатом наявності у всіх зразках ПВМ двох чітких діапазонів пор – мікро- і мезопор.

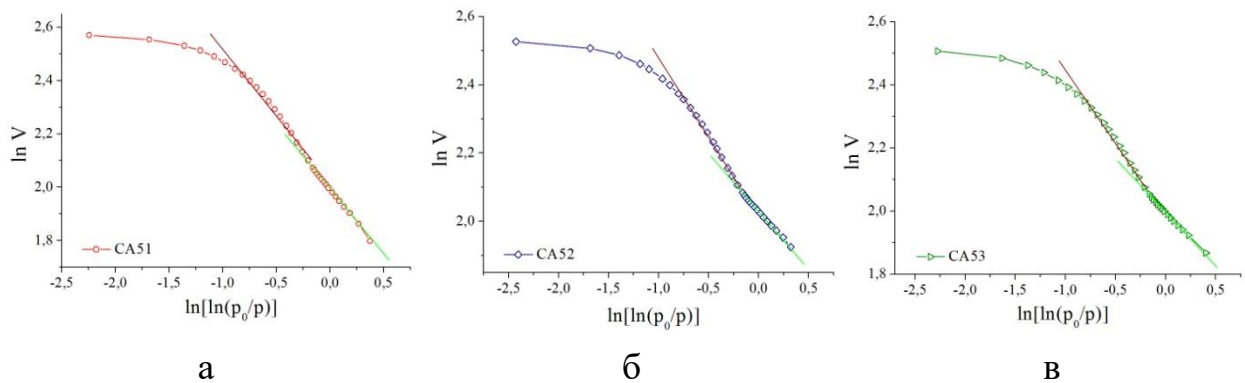


Рисунок 3.25. Графічні залежності $\ln V$ від $\ln[\ln(p_0/p)]$ для зразків ПВМ

Результати дослідження показують, що значення D_{F1} і D_{F2} для ПВМ знаходяться між 2 і 3 (табл. 3.7) та узгоджуються з визначенням фрактальної розмірності для вуглецевих матеріалів. Усі криві наближення показали хороші відповідності, значення коефіцієнта кореляції R^2 перевищують 0,99. У міру збільшення часу термічної активації значення D_{F1} збільшуються, тобто поверхня мікропор активованих зразків ПВМ стає більш шорсткою. Значення D_{F2} можна використовувати для опису фрактальних характеристик об'єму мезопор. Для активованих зразків ПВМ значення D_{F2} (табл. 3.7) зростає при тривалості активації 1 і 2 год та досягає максимального значення 2,62.

Таблиця 3.7

Поверхнева фрактальна розмірність, обчислена за методом Френкеля-Хелсі-Хілла

ПВМ	Область низьких відносних тисків ($p/p_0 \leq 0,4$)				Область високих відносних тисків ($p/p_0 > 0,4$)			
	Нахил	Перетин	R^2	D_{F1}	Нахил	Перетин	R^2	D_{F2}
CA51	-0,479±0,002	1,99±0,002	1	2,52	-0,418±0,02	2,08±0,01	0,991	2,58
CA52	-0,308±0,002	2,03±0,002	1	2,69	-0,379±0,01	2,07±0,01	0,994	2,62
CA53	-0,311±0,003	1,99±0,002	0,999	2,69	-0,378±0,02	2,04±0,02	0,994	2,62

Це вказує на те, що під час активації протягом даного часу внутрішня структура мезопор стала складнішою, тобто, збільшилася кількість мезопор. Активація протягом 3 год не призводить до зміни параметру D_{F2} .

Спектри КРС для активованих ПВМ представлені на рис. 3.26. У даних спектрах присутні дві смуги (D і G), які є типовими для КРС першого порядку неупорядкованого аморфного вуглецю [141]. Смуга G («Graphite») при $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ спричинена активною модою E_{2g} графіту. Смуга D («Defect bands») при $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ – це смуга розупорядкованої структури вуглецю, спричинена коливною модою графітової ґратки з симетрією A_{1g} . Очевидно, що всі зразки демонструють вищу інтегральну інтенсивність D-смуги та широкі G-смуги, що вказує на їх низьку впорядковану структуру [145].

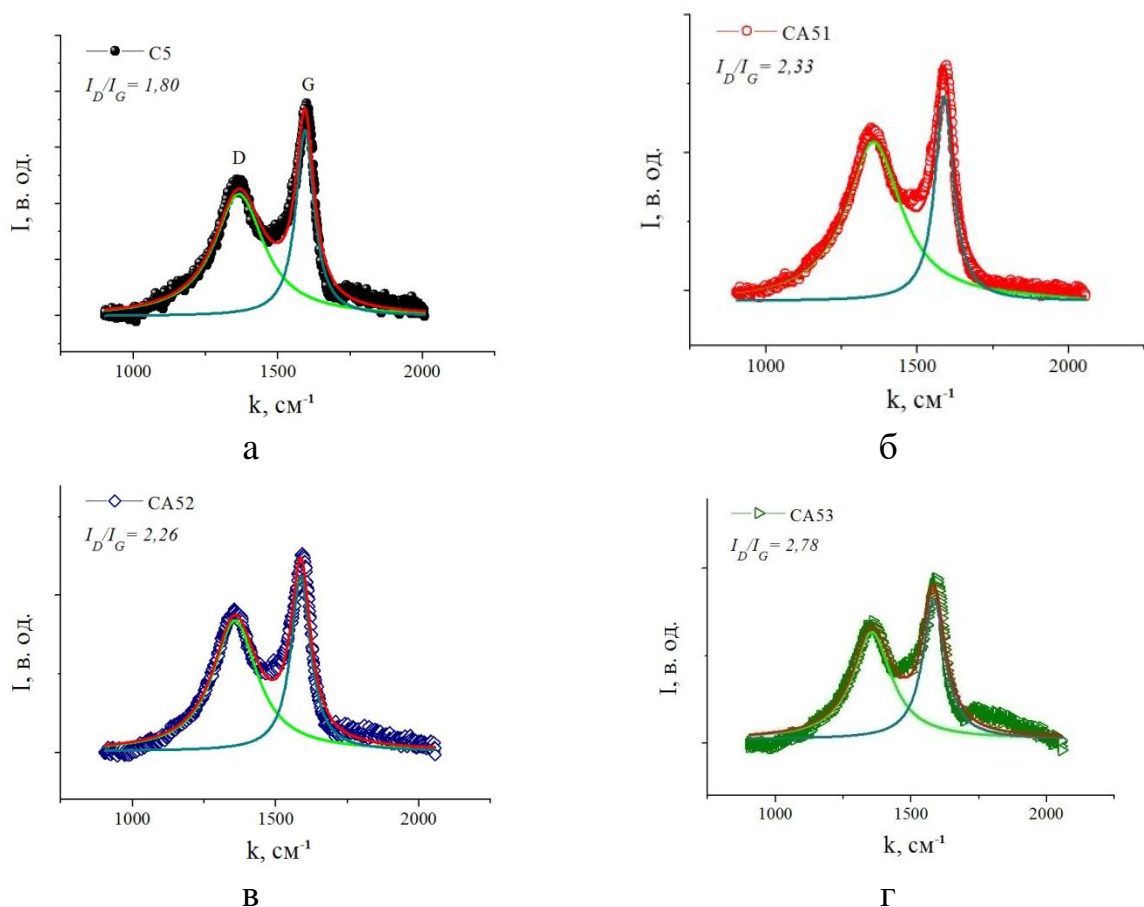


Рисунок 3.26. Спектри КРС для вихідного (а) і термічно активованих (б-г) зразків ПВМ

Ширину D- і G-смуг визначали на основі двох лоренціан (рис. 3.26) за допомогою програми OriginPro 8.5. Для досліджених зразків ПВМ були отримані фітинги з коефіцієнтом детермінації $R^2 > 0,96$. Отримані результати показують, що для активованих зразків CA51 - CA53 відношення інтегральних інтенсивностей I_D/I_G є значно вищим ніж для вихідного ПВМ

(зразок C5). Це можна пояснити збільшенням аморфної складової та збільшенням пористості вуглецевого матеріалу після термічної активації, що узгоджується з результатами низькотемпературної порометрії.

Аналіз інтегральних інтенсивностей D- та G-смуги дозволяє оцінити середній розмір графітових фрагментів вздовж базальної площини (002) графіту згідно рівняння (3.1). Значення середнього розміру графітових фрагментів L (нм) для активованих зразків ПВМ є значно меншими в порівнянні з вихідним зразком (рис. 3.27). Середній поперечний розмір частинок графітових фрагментів змінюється від ~ 8 до ~ 5 нм у процесі активації. Можна припустити, що це зумовлено процесами, які відбуваються одночасно або послідовно. Один з процесів – це термічний розклад органічних сполук, який відбувається при підвищенні температури або продовжується при подальшій термічній обробці (активації) ПВМ. Під впливом температури відбувається деградація вуглецевих структур, що містяться в матеріалі. Це призводить до утворення графітових фрагментів меншого розміру. Крім того, при термічній обробці вуглецевого матеріалу відбувається випаровування і розклад поверхневих груп, що збільшує розмір пор в матеріал та призводить до зменшення графітових фрагментів.

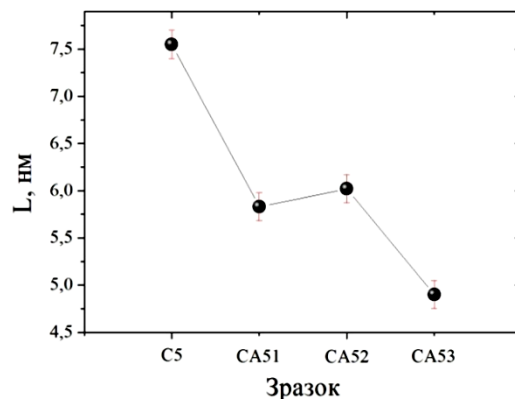


Рисунок 3.27. Значення середнього розміру графітових фрагментів для зразків ПВМ

На рис. 3.28 представлені СЕМ-зображення морфології поверхні досліджуваних ПВМ (зразок CA52) при різних збільшеннях. Як видно із рисунка, термічно-активованій ПВМ є пористим матеріалом з порами

різного діаметру. Вуглецеві частинки ПВМ є пористими та шорсткішими, а на їх поверхні спостерігаються фрагменти дрібніших вуглецевих частинок та золи. Візуально можна припустити, що пори у вуглецевих частинках мають коренеподібну структуру, а термічна активація призводить до збільшення та розгалуження даних пор.

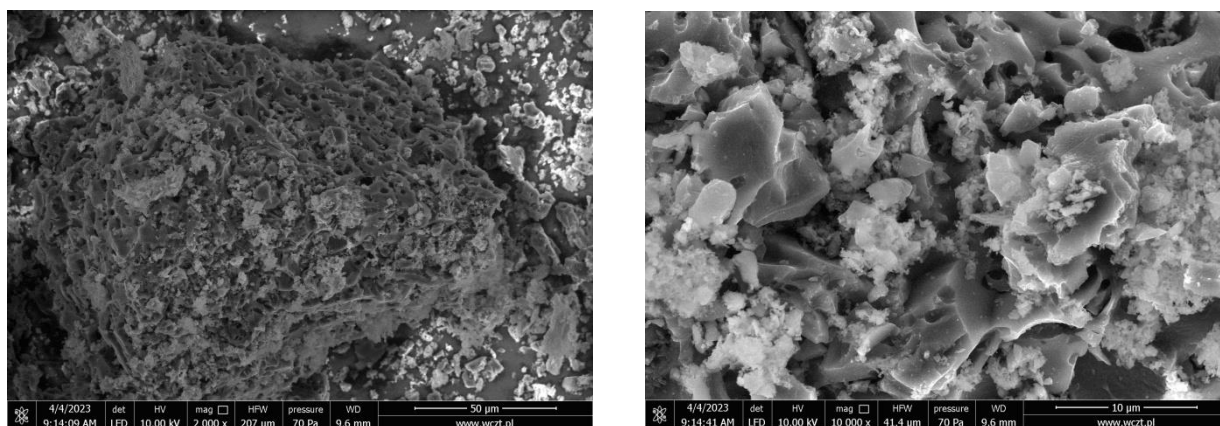


Рисунок 3.28. СЕМ-зображення активованого ПВМ

Термічна активація зумовлює утворення функціональних груп на поверхні ПВМ. Ідентифікацію поверхневих функціональних груп проводили, аналізуючи ІЧ - спектри активованих ПВМ (рис. 3.29).

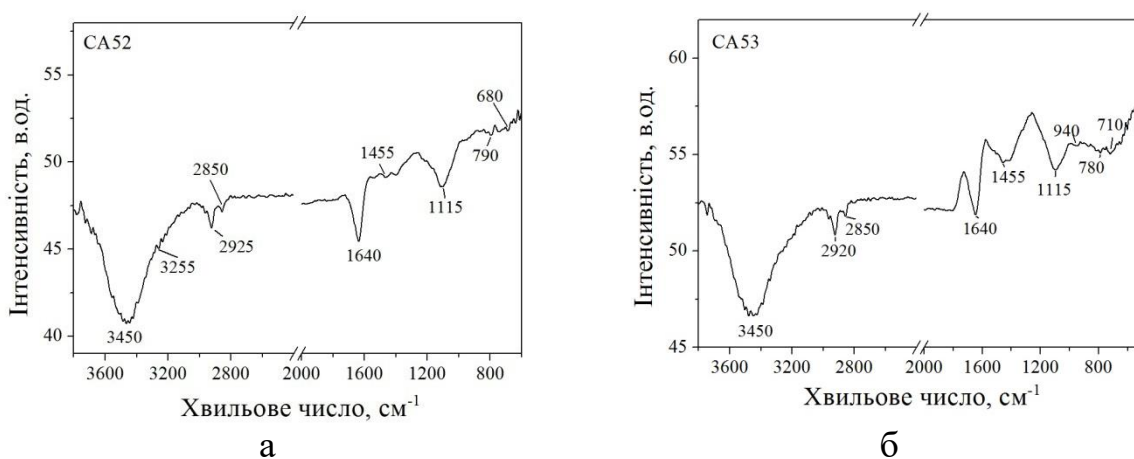


Рисунок 3.29. ІЧ - спектри поверхні термічно активованих ПВМ CA52 (а) та CA53 (б)

Для активованих зразків ПВМ на спектрах присутні смуги поглинання в інтервалі $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$. Дані смуги відповідають валентним О-Н-коливанням фенольної і спиртової груп. Пік при 3450 cm^{-1} , ймовірно, зумовлений коливаннями зв'язку груп О-Н фізично адсорбованої води.

Також на спектрах присутні піки 2850 та 2920 (2925) cm^{-1} , що відповідають симетричним та асиметричним валентним С-Н коливанням у групах CH_2 . Присутність на поверхні досліджуваних ПВМ груп О-Н підтверджується піком при 1640 cm^{-1} . Пік при 1455 cm^{-1} вказує на присутність деформаційних коливань груп CH_2 , а його інтенсивність зростає зі збільшенням тривалості активації. Піки в діапазоні 650-900 cm^{-1} виникають через С-Н коливань фенольних груп. Пік приблизно при 940 cm^{-1} вказує на присутність на поверхні ПВМ карбоксильних кислотних залишків, а пік при 1115 cm^{-1} – на присутність озонідів.

3.3. Структурно-морфологічні особливості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих методом термохімічної активації ортофосфорною кислотою

Хімічна активація має ряд переваг в порівнянні з фізичною, які включають одноетапний і короткотривалий процес активації, низькі температури активації, більший масовий вихід матеріалу та можливість керувати пористою структурою отриманих ВМ. Як прекурсор для хімічної активації найчастіше використовують H_3PO_4 , ZnCl_2 , NaOH або KOH . Ці речовини діють як дегідратуючі агенти, які перешкоджають утворенню смоли та зменшують утворення інших летких продуктів. Недоліком процесу хімічної активації є необхідність тривалого етапу промивання отриманого матеріалу для повного видалення агента активації з активованого вуглецевого матеріалу [40].

У роботі для отримання хімічно активованих ПВМ біомасу (шкарлупу волоського горіха) змішували з ортофосфорною кислотою. Співвідношення маси активатора до маси сировини $m(\text{H}_3\text{PO}_4)/m(\text{біомаси})$ становило 1,5:1. Отриману суміш ретельно перемішували протягом 1 - 2 годин та залишали на 48 год. Потім суміш сушили при 100°C протягом 24 годин до досягнення постійної маси. Суміш розділяли на частини однакової маси з точністю 10^{-3} г для подальшої карбонізації. Карбонізацію здійснювали у муфельній печі при

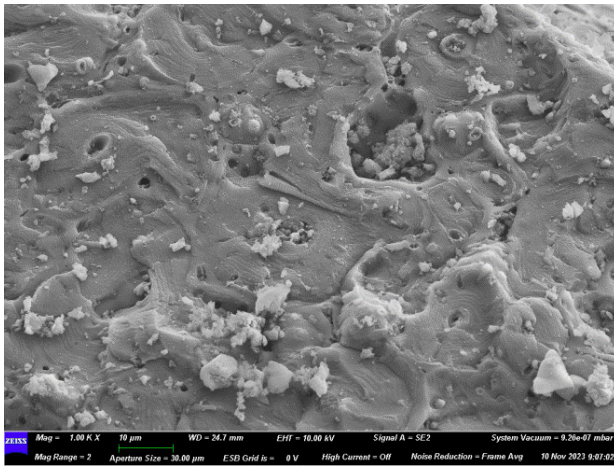
температурах $400 \div 900$ °C з кроком 100 °C. Швидкість нагріву печі становила 10 °C/хв. Після охолодження отриманого вуглецевого матеріалу до кімнатної температури його промивали дистильованою водою до нейтрального рН і сушили при 80°C до досягнення постійної маси. Отримані зразки ПВМ маркують за температурою активації (табл. 3.8). Вуглецеві матеріали перетирали у керамічній ступці і вимірювали їх насипну густина d_0 .

Таблиця 3.8
Маркування і насипна густина хімічно активованих ПВМ

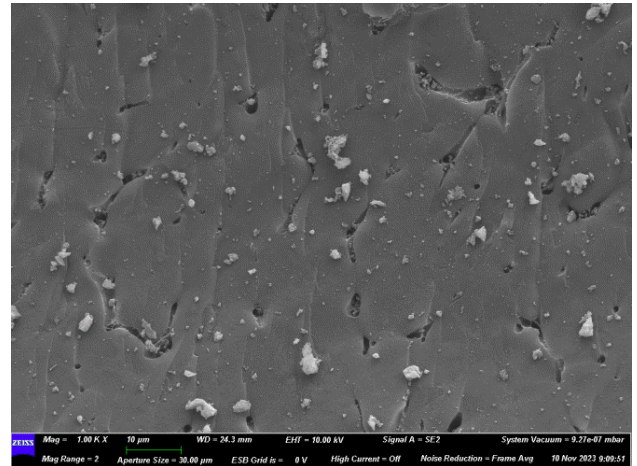
Зразок	NP1	NP2	NP3	NP4	NP5	NP6
Температура активації, °C	400	500	600	700	800	900
d_0 , г/см ³	0,33	0,34	0,34	0,47	0,55	0,60

На рис. 3.30 показано СЕМ-зображення зразків NP. На рисунку видно, що поверхня хімічно активованих ПВМ досить шорстка. На поверхні вуглецю помітні білі включення, що, в переважній більшості, є залишками вигорілої золи. Вуглецеві частинки мають поверхневі мікротріщини та круглої (овальної) форми пори, середній діаметр яких менший 10 мкм.

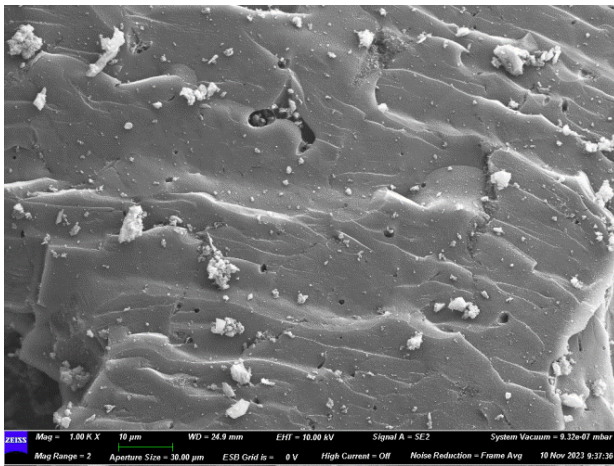
З отриманих даних можна припустити, що активовані ПВМ характеризуються розвинутою пористою структурою не тільки на поверхні, але і в об'ємі вуглецевого матеріалу. Характеристики пористої структури активованих ортофосфорною кислотою ПВМ були визначені вимірюванням сорбції азоту. Ізотерми адсорбції/десорбції N₂ для зразків NP (рис. 3.31) мають вигляд, що відповідає типу II за системою класифікації IUPAC та є типовою для пористих матеріалів [103]. Річке збільшення кількості азоту, адсорбованого при низькому відносному тиску, вказує на наявність в матеріалі мікропор. Прогресуюче збільшення об'єму пор зі зростанням відносного тиску свідчить про наявність мезопор і процес багатшарової адсорбції. Утворення петлі гістерезису під час десорбції вказує на ізотеру типу IV. Цей тип ізотери є загальною характеристикою пористого вуглецевого матеріалу з порами великого розміру.



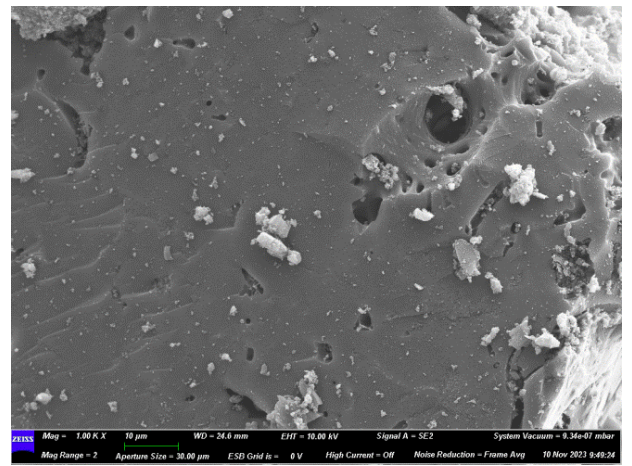
а



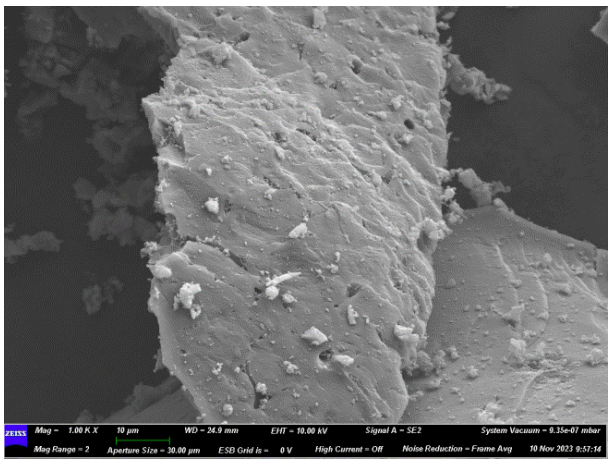
б



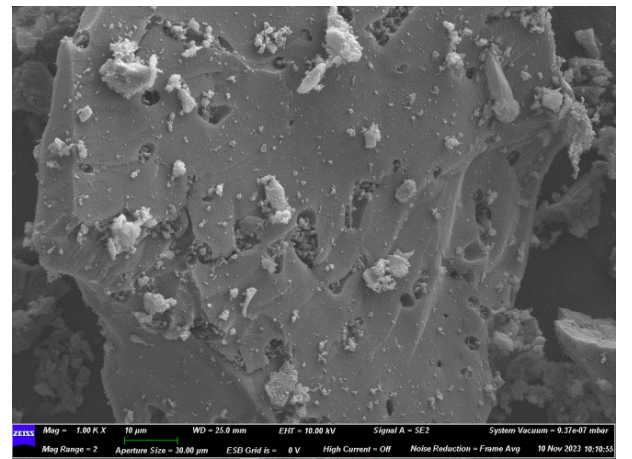
в



г



д



е

Рисунок 3.30. СЕМ-зображення зразків ПВМ:
а – NP1, б – NP2, в – NP3, г – NP4, д – NP5, е – NP6

Структурно-адсорбційні характеристики активованих ПВМ наведені у табл. 3.9. Питому площу $S_{\text{ВЕТ}}$ розраховували в діапазоні відносних тисків p/p_0 від 0,05 до 0,35. Загальний об'єм пор V_{Σ} і середній діаметр пор $d_{\text{пор}}$

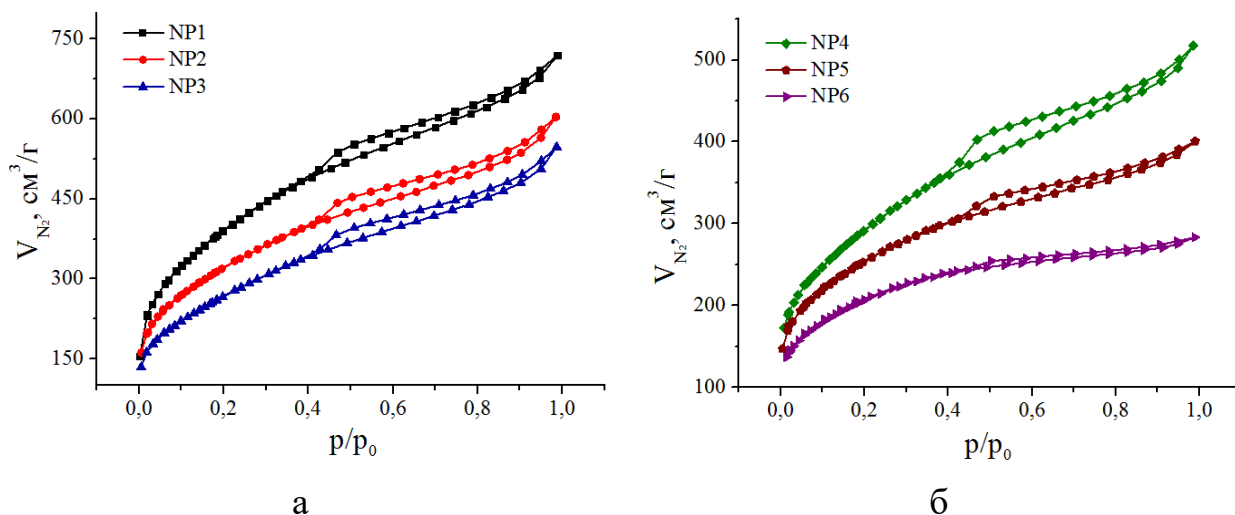


Рисунок 3.31. Ізотерми адсорбції/десорбції N_2 для хімічно активованих зразків ПВМ

розраховували методом ВЈН. Згідно з даними табл. 3.9, питома поверхня та загальний об'єм пор досягли найвищого значення для зразка, активованого при $400\text{ }^\circ\text{C}$, – зразок NP1: $S_{\text{ВЕТ}} = 1385\text{ м}^2/\text{Г}$, $V_{\Sigma} = 1,113\text{ см}^3/\text{Г}$, а найнижчого значення для зразка NP5, активованого при $900\text{ }^\circ\text{C}$: $S_{\text{ВЕТ}} = 892\text{ м}^2/\text{Г}$, $V_{\Sigma} = 0,62\text{ см}^3/\text{Г}$. Слід зазначити, що при збільшенні температури активації від 400 до $900\text{ }^\circ\text{C}$, питома поверхня та загальний об'єм пор змінюються випадковим чином – до $600\text{ }^\circ\text{C}$ відповідні значення знижуються, при $700\text{ }^\circ\text{C}$ зростають і далі знову знижуються зі збільшенням температури активації. Це можна пояснити тим, що при температурі активації $400 \div 600\text{ }^\circ\text{C}$ термічне розкладання целюлози в шкарлупі горіха створює невеликі та частково закриті первинні пори всередині структури волокна горіха. Але при

Таблиця 3.9
Параметри пористої структури хімічно активованих ПВМ

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{mic}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{mic}}/V_{\Sigma}, \%$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
NP1	1385	1,113	0,292	26	3,2
NP2	1135	0,934	0,248	27	3,3
NP3	952	0,847	0,104	12	3,6
NP4	1015	0,800	0,179	22	3,2
NP5	892	0,620	0,212	34	2,8
NP6	734	0,439	0,177	40	2,4

температурі карбонізації $700 \div 900^\circ\text{C}$ термічне розкладання відбувається інтенсивніше і створює більш відкриту первинну пористу структуру ПВМ. Оскільки метод ВЈН застосовний лише для визначення розміру пор, розподілених в областях мезо- і макропор, то розрахований середній розмір пор (табл. 3.9) не сильно змінюється для всіх зразків і коливається в межах 2,4 - 3,6 нм.

Розподіл пор за розміром за методом ВЈН (рис. 3.32 (а)) підтверджує наявність мезо- і макропор у діапазоні від 2 до ~ 100 нм для усіх зразків NP. Проте, найбільший об'єм пор припадає на пори розміром 3,5 - 3,6 нм, про що свідчить пік на рис. 3.32 (а). Оскільки класичні макроскопічні теорії, такі як, метод ВЈН, не дають реалістичного опису заповнення мікропор і вузьких мезопор, це призводить до недооцінки розмірів пор. Для більш детального опису мікро-мезопористої структури зразків NP в діапазоні розмірів пор 0,35 - 40 нм застосовували метод NLDFT (модель щілиноподібних пор). Розподіл пор за розміром у вигляді гістограм (рис. 3.32 (б-г)) для зразків NP1 – NP5 демонструє наявність одного великого та двох менших «піків» для пор 1,2 нм, $\sim 2,6$ і $\sim 3,6$ нм відповідно. Збільшення температури активації від 400 до 600°C супроводжується зменшенням об'єму відповідних пор (рис. 3.32 (а, в – NP3)). Для зразків NP4, отриманих при температурі активації 700°C , спостерігається різке збільшення об'єму пор розміром 1,2 нм, проте кількість пор розмірами $\sim 2,6$ і $\sim 3,6$ нм практично не змінюється (рис. 3.32 (в)). Проте пориста структура зразків NP1 - NP4 є схожою. Вуглецеві матеріали NP5 і NP6 відрізняються від попередніх ПВМ. Зокрема, у активованих при 900°C зразках NP6 значний об'єм займають пори середнім діаметром $\sim 0,5 - 1$ нм (рис. 3.32 (г)), які у інших зразках даної серії відсутні.

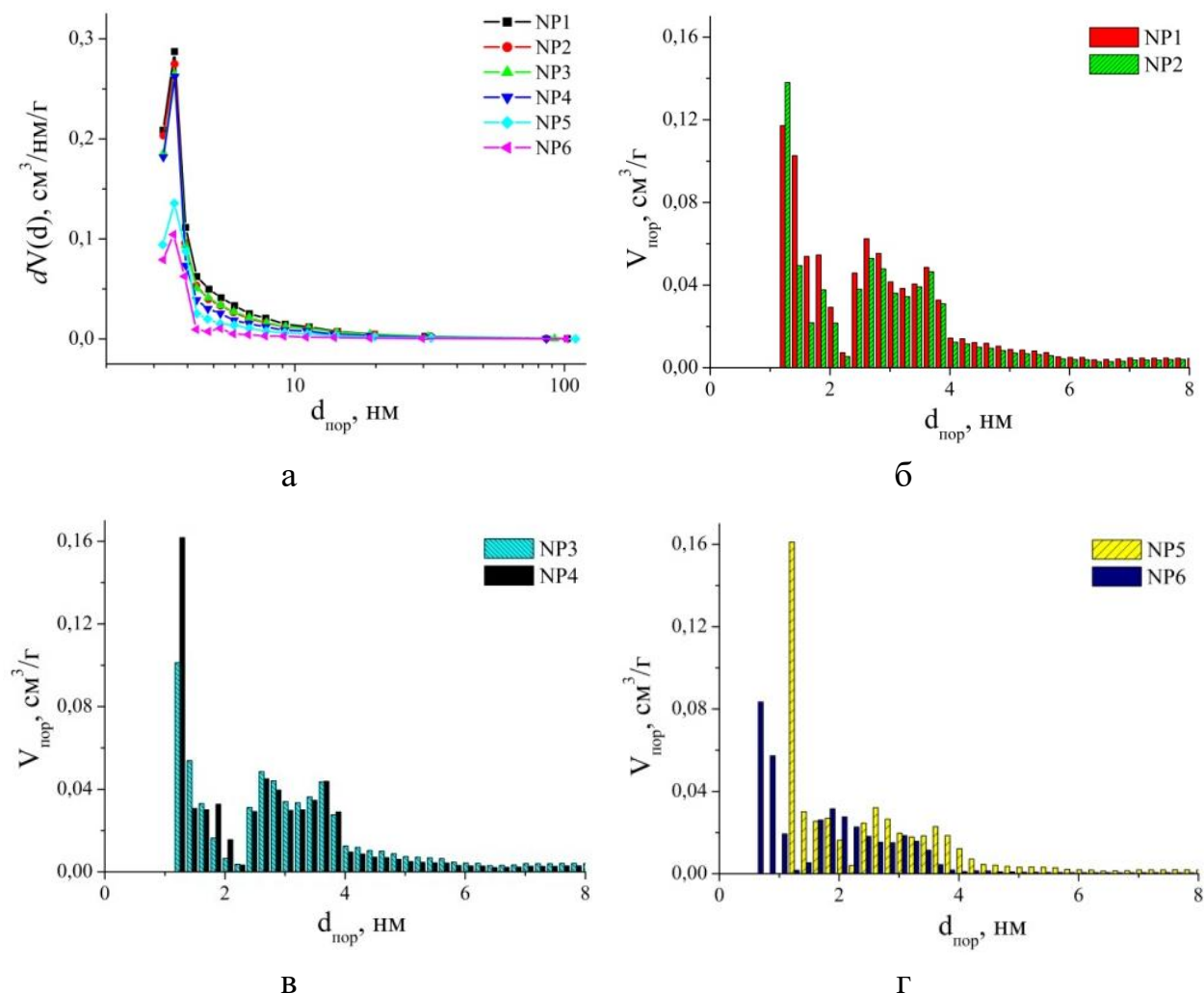


Рисунок 3.32. Розподіл пор за розмірами хімічно активованих ПВМ, розрахований за методом ВЖН (а) і методом NLDFT (б-г)

Для кількісного опису нерівності поверхні ПВМ була визначена фрактальна розмірність D за методом Френкеля-Хелсі-Хілла [162], відповідно до якого величину D можна розрахувати за рівнянням (3.5) і (3.6) з використанням даних низькотемпературної адсорбції азоту. На графіках залежності логарифма адсорбованої кількості азоту V_{ads} від логарифма $[\lg(p/p_0)]$ (рис. 3.33) можна виділити лінійні ділянки в області низьких і високих відносних тисків p/p_0 , які відповідають фрактальній розмірності мікропористої (D_{F1}) та мезопористої (D_{F2}) структур хімічно активованих ПВМ (табл. 3.10).

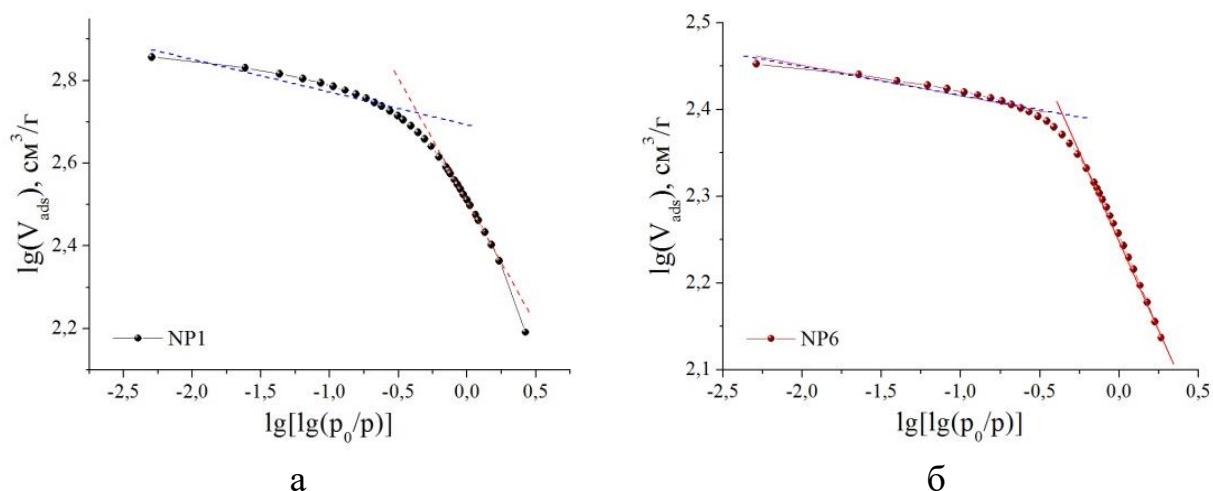


Рисунок 3.32. Типові графічні залежності $\lg(V_{ads})$ від $\lg[\lg(p/p_0)]$ для визначення фрактальної розмірності за методом Френкеля-Хелсі-Хілла

Таблиця 3.10

Значення фрактальної розмірності активованих ПВМ

ПВМ	Область низьких відносних тисків ($p/p_0 \leq 0,4$)		Область високих відносних тисків ($p/p_0 > 0,4$)	
	D_{F1}	Коефіцієнт кореляції	D_{F2}	Коефіцієнт кореляції
NP1	2,42	0,99	2,91	0,95
NP2	2,48	0,99	2,90	0,97
NP3	2,46	0,99	2,90	0,96
NP4	2,54	0,99	2,91	0,95
NP5	2,58	0,99	2,93	0,95
NP6	2,57	0,99	2,96	0,95

Як видно з таблиці табл. 3.10, температура активації мало впливає на зміну значень фрактальної розмірності для зразків NP. Значення D_{F1} дещо зростає зі збільшенням температури активації від 2,42 для NP1 до 2,57 для зразків NP6, тобто поверхня мікропор ПВМ стає більш шорсткою, а їх внутрішня структура стає складнішою. Значення D_{F2} для зразків ПВМ $\geq 2,9$, що вказує на складну структуру мезопор. Отже, хімічна активація ортофосфорною кислотою шкарлупи волоських горіхів дозволяє отримати ПВМ з складною та розвиненою мікро- та мезопористою структурою, не залежно від температури активації.

Ступінь графітизації активованих ПВМ оцінюють за результатами спектроскопії комбінаційного розсіювання. Для усіх зразків NP на спектрах КРС (рис. 3.34(а)) наявні два характерні дифракційні піки, розташовані в 1590 cm^{-1} (G-смуга) і 1340 cm^{-1} (D-смуга), максимум інтенсивності яких змінюється при збільшенні температури хімічної активації біомаси.

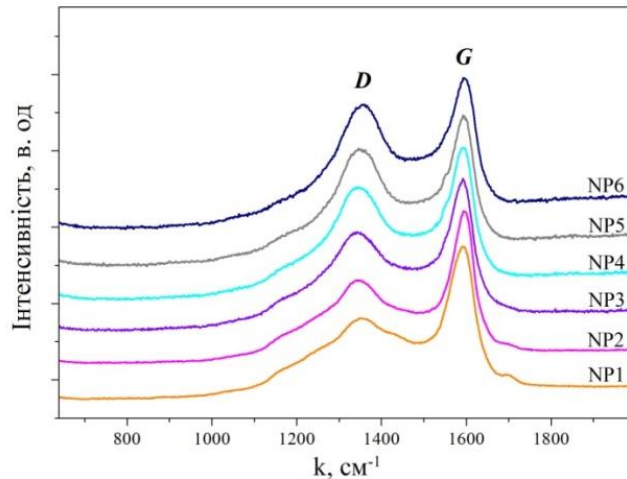


Рисунок 3.34. Спектри КРС для зразків NP

Як правило, співвідношення інтенсивності (I_D/I_G) між D та G-смугами використовується для оцінки ступеня графітизації ПВМ. Інтегральні інтенсивності I_D та I_G визначали на основі двох лоренціан (рис. 3.35(а)). Коефіцієнт кореляції при наближенні $\geq 0,97$. Нижче значення I_D/I_G вказує на вищий ступінь графітизації, оскільки G-смуга пов'язана з вібрацією sp^2 гібридних атомів вуглецю, у шарі графіту, а смуга D пов'язана з існуванням неупорядкованої структури вуглецю [141, 145]. При підвищенні температури активації від 500 до 900 °C значення I_D/I_G для зразків ПВМ змінюються від 2,3 до 1,8, що вказує на постійне зростання ступеня графітизації зі збільшенням температури в даному проміжку (рис. 3.35(б)).

За допомогою рівняння (3.1) було визначено розмір графітових фрагментів L (нм) вздовж базальної площини (002) графіту [113]. Залежність L від температури активації (рис. 3.35(б)) демонструє зменшення середнього поперечного розміру графітових частинок від 6,9 до 6 нм при підвищенні температури активації від 400 до 500 °C. У цьому випадку зменшення значення L може бути пов'язане з процесами вивільнення газів, розщеплення

або виведення деяких компонентів матеріалу. Подальше підвищення температури активації ($600 \div 900$ °С) призводить до зростання середнього розміру графітових фрагментів, що можна пояснити процесом спікання вуглецевого матеріалу [141].

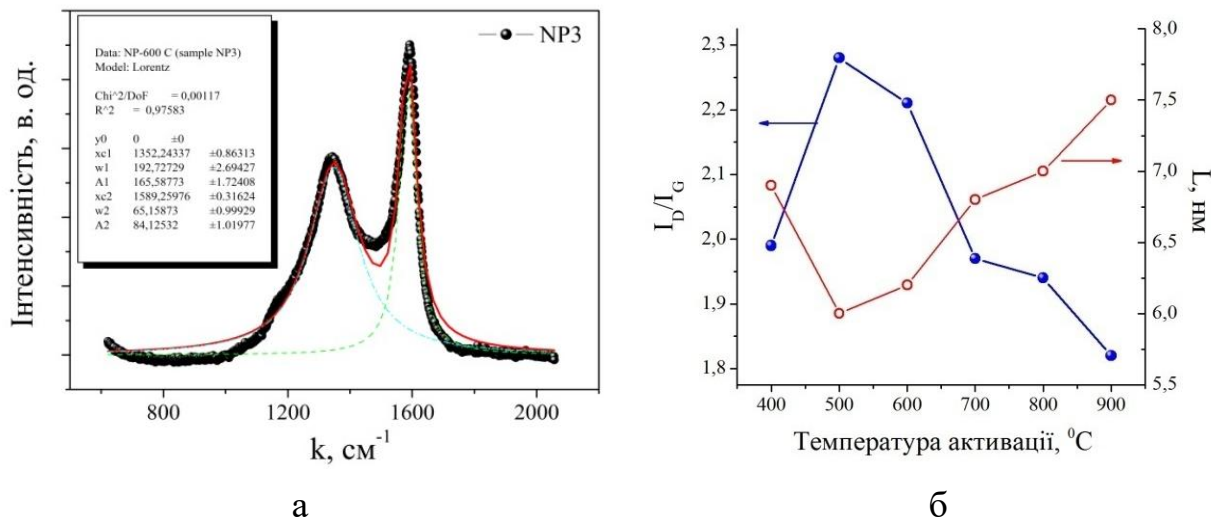


Рисунок 3.35. Приклад моделювання спектру КРС (а); залежності значень відношення інтегральних інтенсивностей (I_D/I_G) та середнього розміру графітових фрагментів (L) від температури хімічної активації (б)

РОЗДІЛ 4. ПИТОМІ ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПРИСТРОЇВ НА ЇХ ОСНОВІ

4.1. Питома електропровідність пористих вуглецевих матеріалів

Спектроскопія повного імпедансу є ефективним методом для вивчення електрофізичних характеристик різних матеріалів: кристалічних та неупорядкованих напівпровідників, гетерогенних систем, композитних структур. Вимірювання електропровідності на змінному струмі дозволяє вивчати електрохімічні і електрофізичні процеси в іонопровідних матеріалах, досліджувати особливості дифузійного перенесення заряду в неупорядкованих системах, визначати параметри, які характеризують електронну провідність. Залежності дійсної та уявної частин імпедансу від частоти для пористих наноматеріалів визначаються переважним механізмом електронного транспорту, який, в значній мірі, залежить від їх складу і пористої структури. Провідність таких матеріалів визначається як об'ємними характеристиками вуглецевих наночастинок – зерен (відхиленням від стехіометрії чи наявністю легуючих домішок), так і станом міжзеренних границь, пористості матеріалу і може бути розглянута як сума електропровідностей, які характеризуються різними механізмами перенесення заряду [164].

Згідно результатів імпедансної спектроскопії температура карбонізації вихідної сировини значною мірою впливає на електропровідні властивості отриманого вуглецевого матеріалу, про що свідчить зміна вигляду імпедансного годографу $Z'' = f(Z')$ (рис. 4.1) та кількісні зміни дійсної Z' та уявної Z'' складових комплексного опору системи.

Аналіз годографів імпедансу в межах методу еквівалентних схем дає змогу розділити внески в провідність від об'єму частинок та міжзеренних

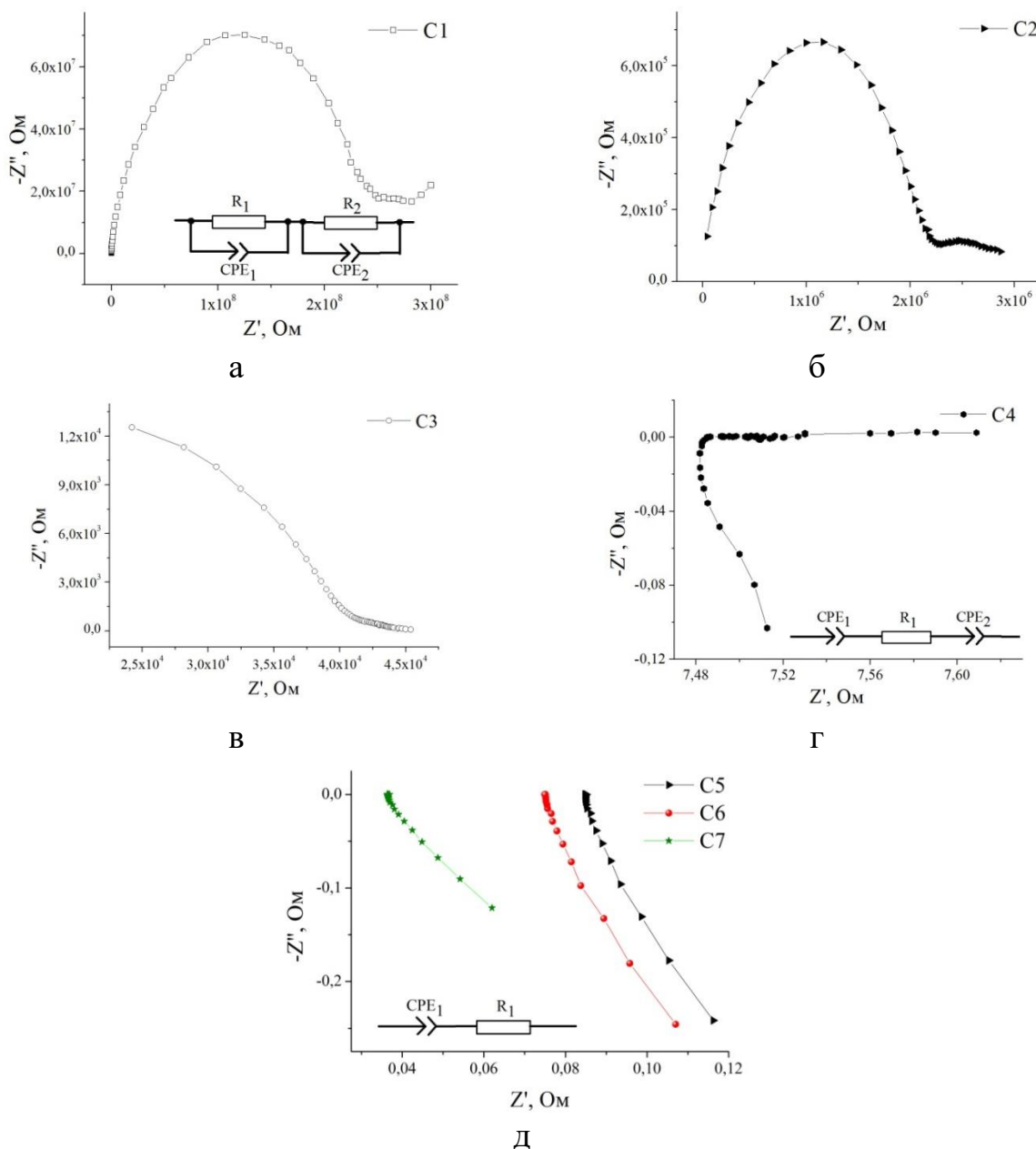


Рисунок 4.1. Діаграми Найквіста ПВМ, отриманих при різних температурах карбонізації. На вставках показані еквівалентні схеми моделювання.

границь. Слід зазначити, що ця проблема не є простою через наявність багатьох чинників, здатних вплинути на механізм провідності. Кількісний аналіз частотної залежності імпедансу на основі обраної еквівалентної схеми дозволяє інтерпретувати її елементи відповідно до можливих фізико-хімічних процесів в зразках при протіканні в них електричного струму [164]. Значення опорів можна отримати з точок перетину півкола з віссю Z' , а значення ємностей – з рівняння:

$$C = \frac{1}{\omega_{\max} R} = \frac{1}{2\pi f_{\max} R}. \quad (4.1)$$

У результаті дослідження було виявлено, що термічна карбонізація в інтервалі температур $400 \div 1000$ °С призводить до зміни величин як дійсної, так і уявної частин опору. Частотні залежності $Z'(f)$ і $Z''(f)$ (рис. 4.2) мають схожий вигляд для зразків С1 - С3. Проте величини опорів відрізняються на два порядки. Отримані діаграми Найквіста можуть бути промодельовані однією і тією ж електричною еквівалентною схемою (ЕЕС). Для зразків С5 - С7 моделювання імпедансу теж зводиться до однієї схеми, але відмінної від ЕЕС, отриманої для зразків С1 - С3 (рис. 4.1, вкладки). ЕЕС, використана для апроксимації експериментальних імпедансних спектрів для вуглецевих зразків С1 - С3 (вкладка рис. 4.1 (а)), включає послідовно з'єднані низькочастотну (контур R_1 - CPE_1) і високочастотну (контур R_2 - CPE_2) ланки, в яких резистор R і елемент постійної фази (constant phase element) CPE включені паралельно. Ймовірно, що низькочастотний R_1 - CPE_1 контур відповідає процесам перенесення носіїв заряду через границі зерен: CPE_1 – елемент постійної фази ємнісного типу, R_1 – включає в себе опір підвідних проводів та контактів між мідними електродами комірки і ПВМ та вуглецевими частинками в об'ємі матеріалу. На користь цього припущення свідчить зменшення опору R_1 зі збільшенням температури процесу карбонізації вихідної сировини, оскільки в інтервалі $400 \div 600$ °С термічний розклад органічної сировини відбувається не в повній мірі, а в отриманому вуглецевому матеріалі є залишки смол, які перешкоджають доброму контакту між частинками вуглецю. Також, ймовірно, що при низьких температурах карбонізації (≤ 600 °С) ще не завершене формування складного каркасу ПВМ [142]. Високочастотний контур R_2 - CPE_2 може відповідати провідності об'єму вуглецевих частинок: CPE_2 – елемент постійної фази ємнісного типу, який враховує пористу (або фрактальну) структуру вуглецевого матеріалу, R_2 – опір матриці вуглецю [163]. Електричні параметри ЕЕС для всіх зразків ПВМ наведено в табл. 4.1.

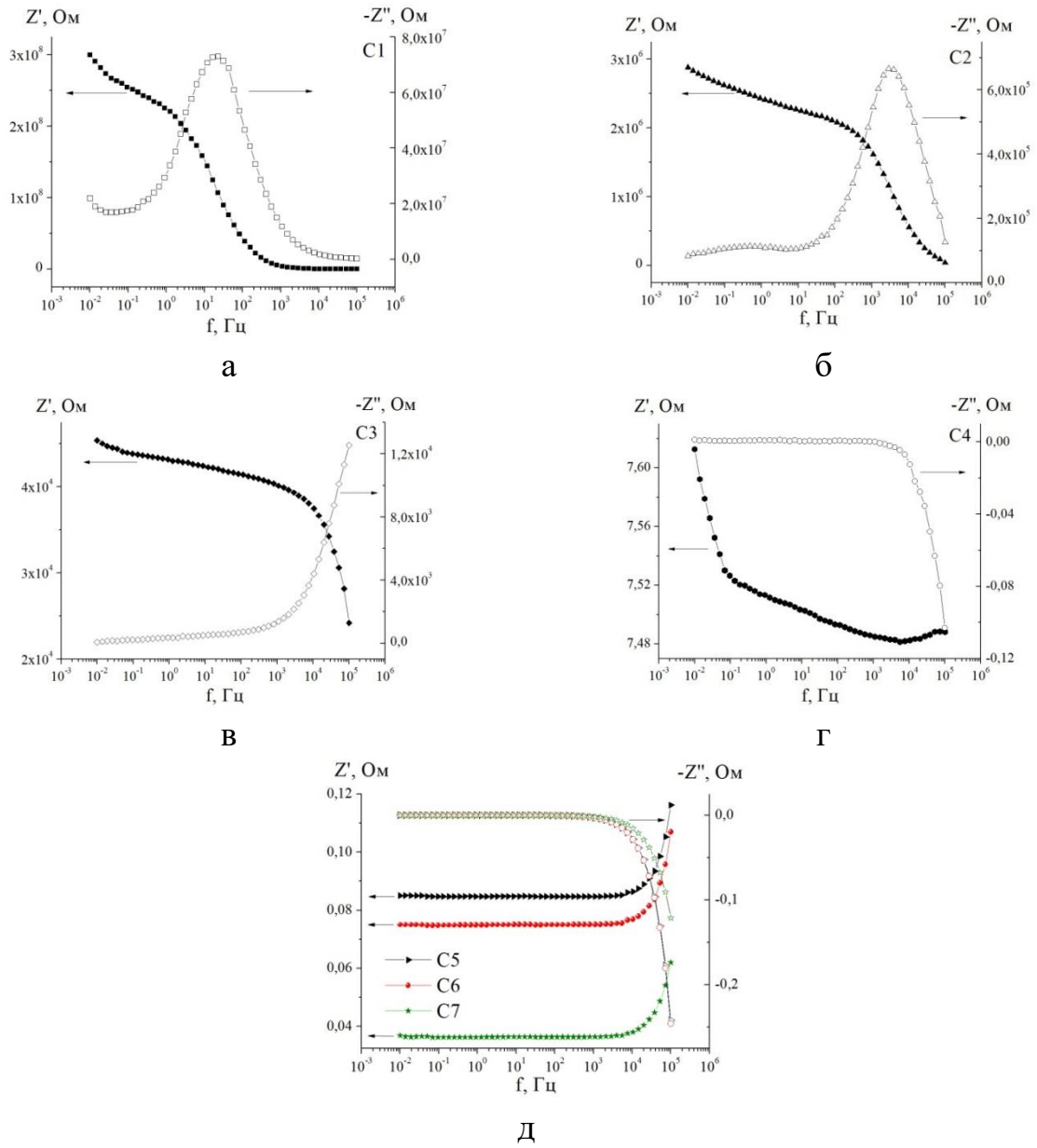


Рисунок 4.2. Залежності дійсної Z' і уявної Z'' частин імпедансу від частоти f змінного струму

Таблиця 4.1

Значення параметрів ЕЕС для карбонізованих зразків ПВМ

Зразок		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Параметри								
R_1 , Ом		$2,4 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^4$	7,474	0,085	0,075	0,036
R_2 , Ом		$3,8 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^3$	—	—	—	—
CPE_1	A	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,35 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$	$1,29 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$
	n	0,8	0,7	0,73	-0,9	-0,95	-0,98	-0,91
CPE_2	A	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	15	—	—	—
	n	1	0,6	0,4	0,2	—	—	—

При збільшенні температури процесу карбонізації і активації від 400 до 700 °С частотні залежності дійсної та уявної частин імпедансу зазнають суттєвих змін (рис. 4.2). По-перше, відбувається значне (більше ніж на 7 - 9 порядків за величиною) зменшення значень Z' і Z'' . По-друге, на залежностях $Z'(f)$ спостерігаються «плато» і область швидкого спаду значення Z' , які зазнають зміщення при збільшенні температури карбонізації від 400 °С до 600 °С (рис. 4.2 (а-в)). Відповідно на залежностях $Z''(f)$ спостерігається максимум, який теж зміщується у сторону високих частот та переходять в область, що лежить за межами вимірювального діапазону. Для вуглецевих матеріалів, отриманих при 700 ÷ 1000 °С (рис. 4.2 (г, д)), відбувається перехід величини уявного опору з від'ємної півплощини в додатну, що свідчить про переважання індуктивної складової системи над ємнісною в діапазоні частот 10⁵ - 800 Гц (рис. 4.1 (г, д)). Еквівалентна схема, яка використовувалася для апроксимації експериментального спектра для зразка С4 (рис. 4.1 (г), вкладка), включає послідовно з'єднані низькочастотний елемент постійної фази індуктивного типу CPE_1 , резистор R_1 і високочастотний елемент CPE_2 ємнісного типу. На ЕЕС для зразків С5 - С7 високочастотний елемент постійної фази ємнісного типу CPE_2 відсутній (рис. 4.1 (д), вкладка). Як видно з рис. 4.2 (д), для зразків С5 - С7 на графіках можна виділити низькочастотні ділянки, на яких не спостерігається залежність як дійсної, так і уявної частин імпедансу від частоти змінного струму. У високочастотній області (10³ ÷ 10⁵ Гц) відбувається зростання величини Z' , яке супроводжується спадом уявної частини імпедансу Z'' . У діапазоні низьких частот величина уявного опору для матеріалів С5 - С7 є незмінною і рівна близько $4,4 \cdot 10^{-5}$ Ом.

На основі співвідношень (2.18) – (2.20) були розраховані дійсна, уявна і повна провідності ПВМ. Залежність повної провідності σ^* від частоти представлено на рис. 4.3. З рисунка видно, що для всіх матеріалів в діапазоні частот 10⁻³ ÷ 10³ Гц значення σ^* не залежать від частоти. У діапазоні частот 10³ ÷ 10⁵ Гц при температурах карбонізації нижче 700 °С питома провідність

ПВМ різко зростає при збільшенні частоти (рис. 4.3 (а)), тоді як за температур 700 ÷ 1000 °С відбувається її спад (рис. 4.3 (б)). Така частотна залежність вивчена недостатньо. У літературі зустрічаються декілька пояснень: можливе виникнення дисперсії електропровідності в області $f \leq 10^5$ Гц внаслідок скін-ефекту або за умови $\omega \sim 1/\tau$, де τ – час релаксації; через виникнення колективних збуджень хвильового типу густини зарядів у дрібнодисперсних системах [141, 142].

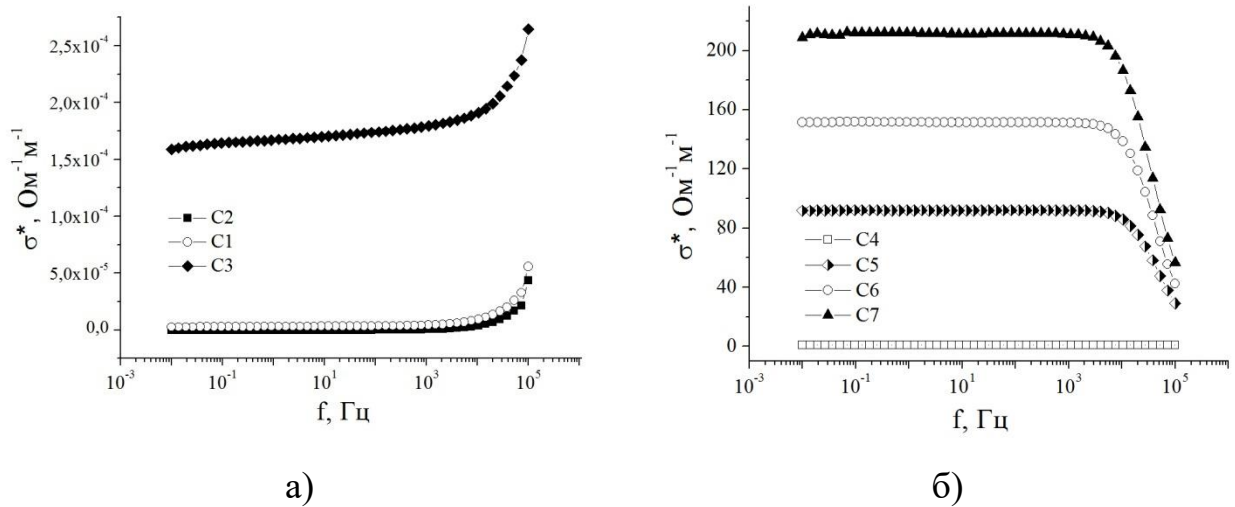


Рисунок 4.3. Частотна залежність питомої електропровідності ПВМ

Величина повної електропровідності ПВМ залежить від опору окремих частинок, їх розмірів і кількості, а також пористості матеріалу і хімічного складу поверхні. Дані залежності в напівлогарифмічних координатах дають можливість визначити величини питомої електропровідності ПВМ шляхом екстраполяції частотно-незалежної ділянки кривої до її перетину з віссю σ^* . Із залежності повної електропровідності ПВМ від температури процесу карбонізації (рис. 4.4), збільшення температури (понад 700 °С) призводить до суттєвого зростання електропровідності до величини $210 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, оскільки кінцевий розклад всіх залишків вихідної сировини відбувається при температурах вище 600 °С. Подальша карбонізація матеріалу супроводжується зародженням графітових включень та утворенням впорядкованих графітових шарів, що підтверджується результатами раман-

спектроскопії [141]. Можна припустити, що при температурі 700°C ПВМ втрачає діелектричні властивості і набуває властивостей провідника.

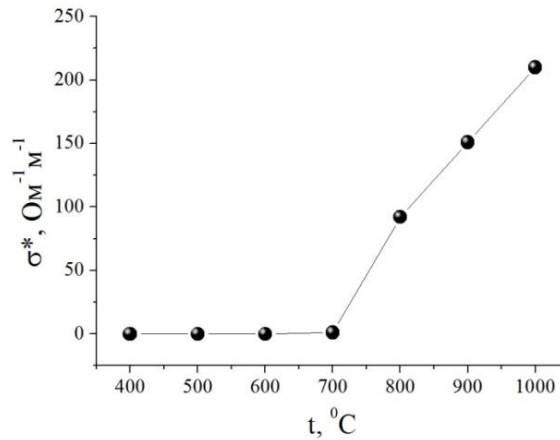


Рисунок 4.4. Залежність питомої електропровідності ПВМ від температури карбонізації

Аналіз імпедансних годографів $Z'' = f(Z')$ (рис. 4.5 (а)) та частотних залежності дійсної Z' та уявної Z'' частин імпедансу (рис. 4.5 (б)) показав, що тривалість активації при 400 °C вихідного ПВМ мало впливає на уявну складову комплексного опору, проте збільшення часу активації призводить до зростання значень дійсної складової. Зростання дійсної частини комплексного опору Z' ймовірно пов'язано з збільшенням функціональних груп на поверхні ПВМ в результаті термічної активації. Вплив функціональних груп на електропровідні властивості ПВМ може бути негативним, тобто призводити до зростання опору матеріалу, у таких випадках: 1) деякі функціональні групи можуть пасивувати або блокувати активні електронні позиції на поверхні вуглецевого матеріалу, що призводить до зменшення кількості доступних електронів для провідності; 2) функціональні групи можуть спричинити утворення бар'єрів на міжчастинкових контактах вуглецевого матеріалу, що ускладнює перенесення заряду між частинками; 3) функціональні групи можуть впливати на рухливість електронів або дірок у вуглецевому матеріалі, що може призводити до зменшення швидкості руху заряду [164, 165].

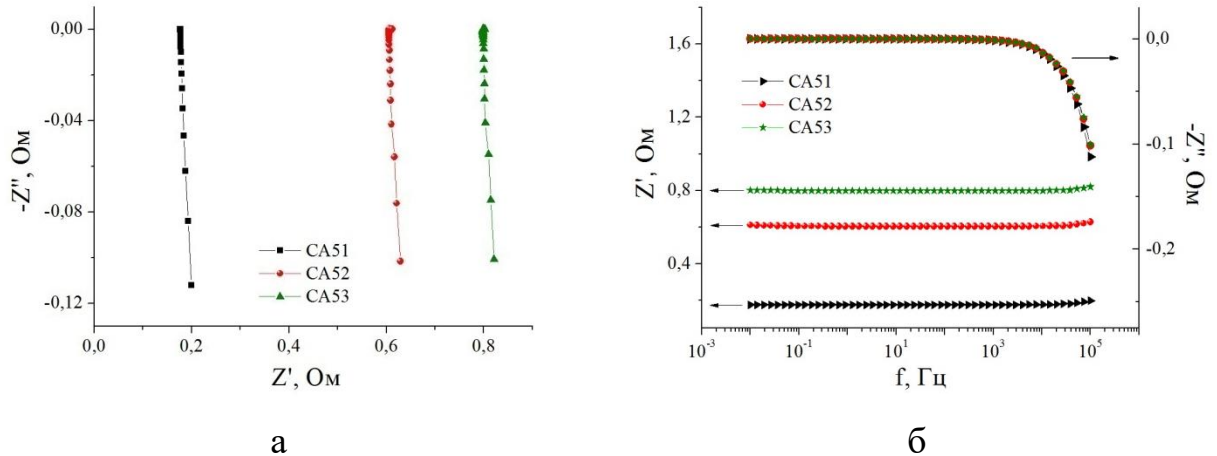


Рисунок 4.5. Діаграми Найквіста (а) та залежності дійсної Z' та уявної Z'' частин імпедансу від частоти (б) для термічно активованих ПВМ

Діаграми Найквіста (рис. 4.5 (а)) можуть бути промодельовані ЕЕС, представленою на вкладці до рис. 4.1 (д). В даному випадку, опір R_1 складається з опору підвідних проводів та контактів між електродами комірки і ПВМ та опору вуглецевих частинок. CPE_1 – елемент постійної фази індуктивного типу. Значення параметрів ЕЕС для активованих зразків ПВМ наведено в табл. 4.2. Похибки при наближенні не перевищували 5%.

Таблиця 4.2

Параметри ЕЕС для активованих при 400 °С ПВМ

Зразок		CA51	CA52	CA53
Параметри				
R_1 , Ом		0,18	0,61	0,8
CPE_1	A	$1,25 \cdot 10^6$	$1,33 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^6$
	n	-0,89	-0,89	-0,89

Частотні залежності повної провідності σ^* в напівлогарифмічних координатах представлено на рис. 4.6. З рисунка видно, що не залежно від часу активації значення σ^* не змінюється в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^3$ Гц, а у високочастотному діапазоні ($10^3 \div 10^5$ Гц) значення σ^* спадає, що може бути пов'язано з явищем скін-ефекту [141]. Шляхом екстраполяції частотно-незалежної ділянки кривої до її перетину з віссю σ^* було визначено величину питомої електропровідності, яка становила 6,3, 10,9 і 19,9 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ для тривалості активації 1, 2 і 3 год відповідно. Зменшення провідності можна

пояснити збільшенням дефектів в структурі, зростанням кількості sp^3 вуглецю та опором утворених кисневмісних функціональних груп [145].

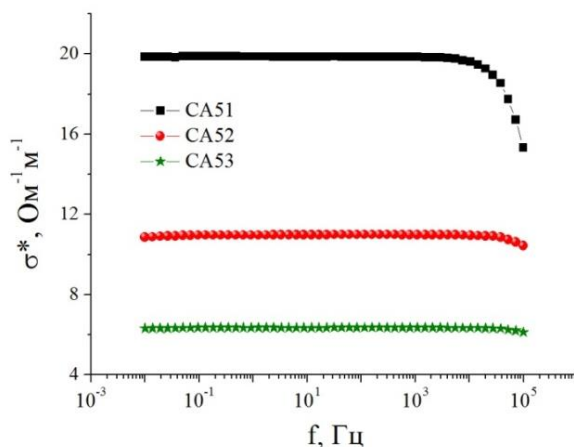


Рисунок 4.6. Частотна залежність питомої електропровідності ПВМ, активованих протягом 1, 2, і 3 год при 400 °С

Отже, зменшення питомої електропровідності термічно активованих ПВМ можна пов'язати з негативним впливом функціональних груп на дану характеристику, які перешкоджають передачі заряду або знижують кількість доступних носіїв заряду.

Імпедансні спектри для хімічно активованих ортофосфорною кислотою ПВМ (серія зразків NP) для температури карбонізації 400 ÷ 900 °С представлено на рис. 4.7. Як видно з рисунка, так само, як і для зразків С1 - С7, температура карбонізації значно впливає на електропровідні властивості отриманого ПВМ, про що свідчать кількісні зміни дійсної Z' та уявної Z'' складових комплексного опору системи. При температурі активації 400-600°С діелектричні властивості ПВМ є переважаючими. Вища температура карбонізації призводить до менших значень дійсного опору Z' . Як було зазначено вище, карбонізація вихідного матеріалу при високих температурах (700 ÷ 1000 °С) супроводжується зародженням графітових включень та утворенням впорядкованих графітових шарів. Проте, в даному випадку винятком є зразок NP6, для якого значення дійсного опору дещо зростає у порівнянні з зразками NP4 і NP5. Можна пропустити, що це пов'язано з

особливостями пористої структури даного зразка вуглецевого матеріалу, а саме наявністю значної кількості мікропор – приблизно 40 %.

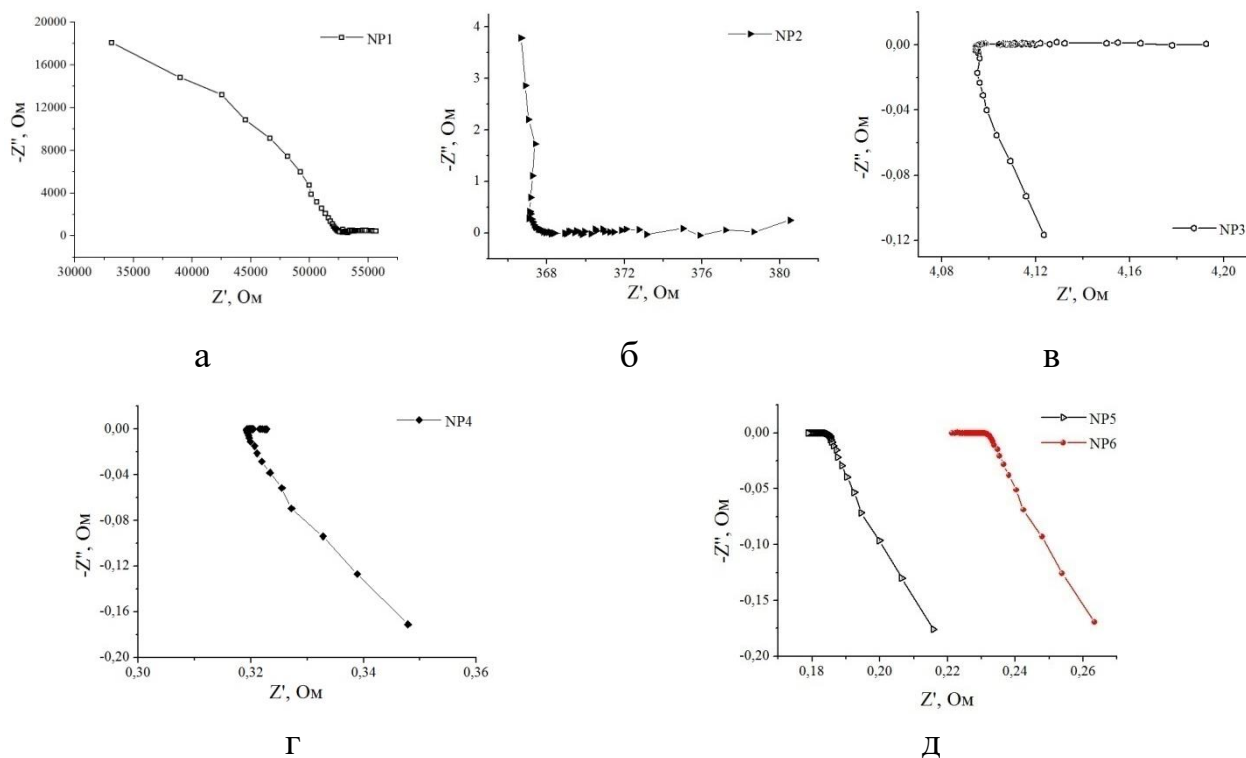


Рисунок 4.7. Діаграми Найквіста для термохімічно активованих ортофосфорною кислотою ПВХ

Залежності питомої електропровідності хімічно активованих ПВХ в напівлогарифмічних координатах представлено на рис. 4.8 (а). З даного графіка видно, що найбільшим значенням електропровідності ($25 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$)

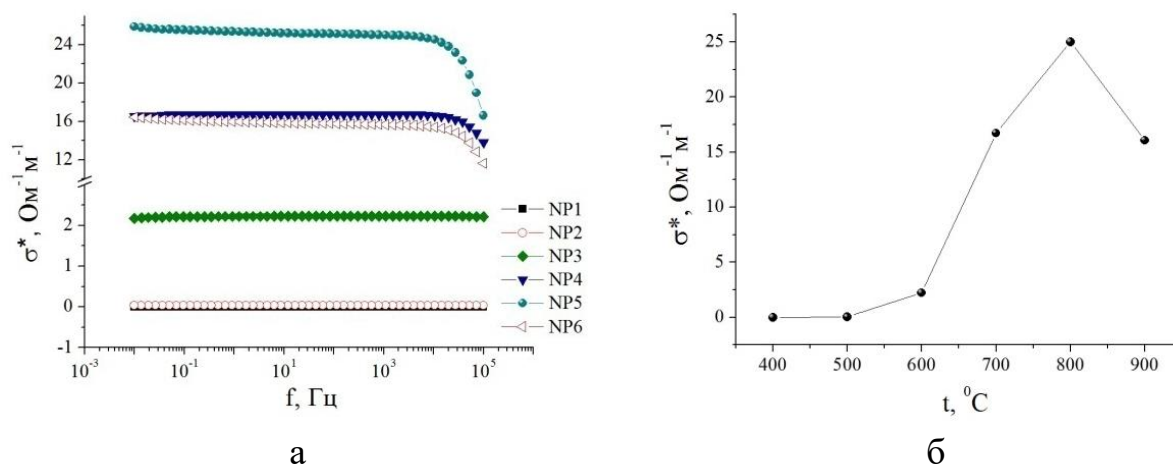


Рисунок 4.8. Частотні залежності питомої електропровідності хімічно активованих ПВХ (а) та залежність повної електропровідності від температури активації

володіє зразок ПВМ, отриманий при 800°C. Залежність повної електропровідності σ^* від температури хімічної активації наведено на рис. 4.8 (б). Похибки при наближенні для отримання значень питомої провідності не перевищують 1%.

4.2. Електрохімічна поведінка пористих вуглецевих матеріалів у водному електроліті

Пористі вуглецеві матеріали є перспективними електродними матеріалами для електрохімічних систем накопичення енергії, тому подальші дослідження присвячені дослідженню електрохімічної поведінки отриманих ПВМ у водному електроліті. Електрохімічні дослідження ПВМ та сформованих на їх основі ЕК проводилися на спектрометрі Autolab PGSTAT/FRA-2, використовуючи методи циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного циклювання та імпедансної спектроскопії. В якості електроліту був вибраний 33 % водний розчин КОН [166].

Розрядні криві для ЕК, сформованих на основі карбонізованих ПВМ (зразки С1 - С7), наведені на рис. 4.9. Дослідження здійснені з використанням двохелектродної комірки. З рис. 4.9 видно, що для даних електрохімічних систем характерна ємнісна поведінка. Температура синтезу впливає на значення питомої ємності та внутрішній опір електрохімічної системи. При струмі розряду 10 мА спад напруги не перевищує 5 % від максимальної. Слід зазначити, що для всіх зразків ПВМ максимальний розрядний струм становить 100 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% максимальної напруги [167]. На основі даних, отриманих гальваностатичним методом при струмі розряду 10 мА, було розраховано питому ємність C_{num} (Ф/г) ПВМ за наступним співвідношенням:

$$C_{num} = \frac{2 \cdot I \cdot t}{(U_{max} - \Delta U_R) \cdot m}, \quad (4.2)$$

де I – розрядний струм в А, t – час розряду в с, $(U_{max} - \Delta U_R)$ – різниця потенціалів в крайніх точках розрядної кривої – вікно робочої напруги у В,

ΔU_R – спад напруги в В, m – маса ПВМ для одного електрода в г. Встановлено, що максимальною питомою ємністю 118 Ф/г у 33 % КОН володіє ПВМ, отриманий при 800° С (зразок С5).

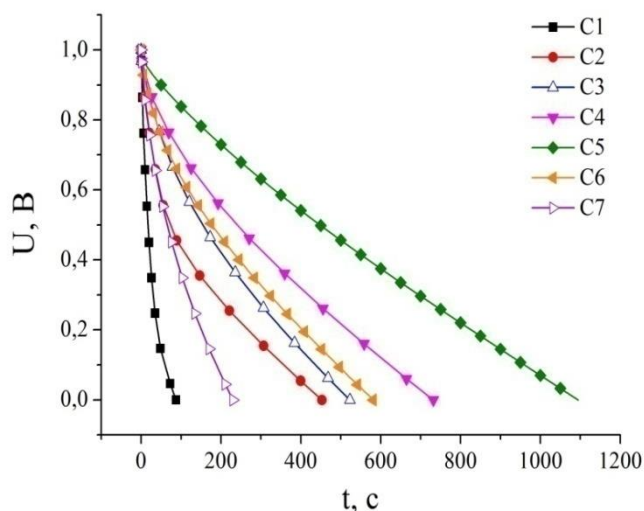


Рисунок 4.9. Розрядні криві для ЕК (струм заряду/розряду 10 мА)

З метою дослідження залежності питомої ємності від швидкості процесу заряду/розряду ЕК використано метод циклічної вольтамперометрії в діапазоні швидкостей сканування 1 - 50 мВ/с. Типові потенціодинамічні криві для ЕК на основі зразка вуглецевого матеріалу С5 представлені на рис. 4.10. Відповідні ЦВА-криві для ЕК на основі інших зразків ПВМ мають схожий вигляд, тому в роботі не наводяться. Форма потенціодинамічних кривих вказує на ємнісне накопичення заряду в даному ЕК. Отримані вольтамперограми мають симетричну форму, на них відсутні редокс-піки. Це свідчить про квазіоборотність процесу заряду/розряду ПЕШ, що є типовим для ЕК, електроди яких сформовані на основі ПВМ і працюють за принципом заряду/розряду ПЕШ. При швидкості сканування $s = 1 - 10$ мВ/с криві мають близьку до прямокутної форму, що свідчить про те, що загальна електроємність забезпечується тільки ємністю ПЕШ. При швидкості сканування $s \geq 15$ мВ/с криві відхиляються від прямокутної форми, проте зберігається здатність до оборотного циклювання, що свідчить про можливість використання даного матеріалу як електроду ЕК при високих робочих струмах.

Отримані ЦВА-криві дали змогу розрахувати значення питомих

ємностей ПВМ С1 - С7 згідно співвідношення:

$$C_{\text{пит}} = \frac{2 \cdot Q}{U_{\text{max}} \cdot m}, \quad (4.3)$$

де Q – заряд ЕК в Кл, U_{max} – напруги комірки у В, m – маса ПВМ для одного електрода в г.

Питома ємність отриманих ПВМ монотонно зменшується із збільшенням швидкості сканування (рис. 4.11). Це пояснюється тим, що зі збільшенням швидкості сканування s зростає кількість недоступних для електроліту пор (здебільшого це ультра- і мікропори), а отже менша площа поверхні ПВМ буде брати участь у формуванні ПЕШ.

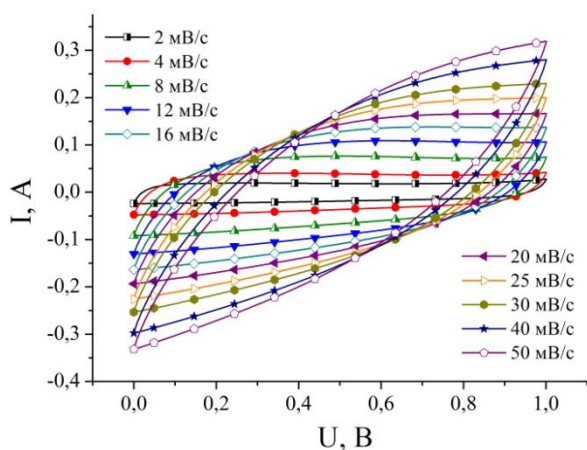


Рисунок 4.10. Потенціодинамічні криві для ЕК при різних швидкостях сканування s

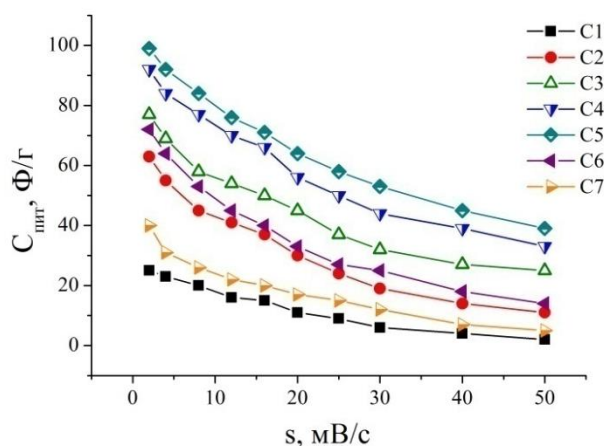


Рисунок 4.11. Залежність питомої ємності ПВМ від швидкості сканування s

Методом гальваностатичного циклювання досліджено залежність питомої ємності матеріалу С5 від величини струму заряду/розряду. На основі отриманих хронопотенціограм (рис. 4.12 (а)) визначено розрядну питому ємність та внутрішній опір вуглецевого матеріалу С5. Залежність значень питомої ємності і спаду напруги від величини струму розряду показано на рис. 4.12 (б). Різкий спад напруги ΔU_R (вставка на рис. 4.12 (а)) при сталому струмі заряду/розряду показує на присутність в електрохімічній системі омичного опору. Величина струму заряду/розряду призводить до зростання значень ΔU_R від $\sim 0,06$ до $\sim 0,2$ В (рис. 4.12 (б)).

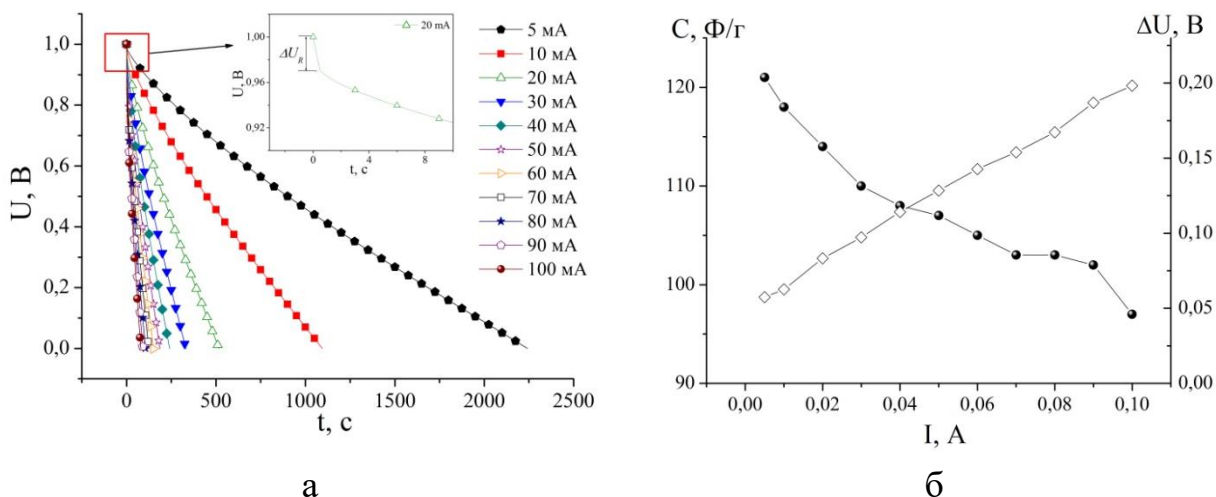


Рисунок 4.12. Хронопотенціограми для ЕК, сформованого на основі вуглецевого матеріалу С5 (а); залежність питомої ємності і спаду напруги від струму навантаження для С5 (б)

Для дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу вуглецевий електрод/електроліт, був використаний метод спектроскопії електрохімічного імпедансу. Дослідження проводились у трьохелектродній комірці (рис. 4.13). Для конструювання комірки використали ПВМ (зразок С5) як робочий електрод, платиновий електрод як допоміжний, а хлор-срібний (Ag/AgCl) як електрод порівняння. Робочий електрод формували як суміш ПВМ, струмопровідної добавки і зв'язуючого матеріалу в співвідношенні 75:20:5 відповідно та запресовували в нікелеву



Рисунок 4.13. Конструкція трьохелектродної комірки для електрохімічних досліджень ПВМ

сітку. Розмір робочого електроду – $5 \times 5 \text{ мм}^2$. В якості електроліту використовували 33 % водний розчин КОН. Потенціал робочого електроду відносно Ag/AgCl при кімнатній температурі становив $-0,23 \text{ В}$.

Діаграми Найквіста, отримані для електрохімічної системи C5/33 % КОН в діапазоні частот $10^{-2} \div 10^5 \text{ Гц}$, представлено на рис. 4.14. У діапазоні високих частот спостерігається невелика ділянка у вигляді півкола (вставки на рис. 4.14), що свідчить про наявність незначних швидких фарадеївських процесів на межі розділу вуглецевий електрод/електроліт [125, 169]. Одразу після півкола можна спостерігати похилу лінійну ділянку, що є притаманною поведінкою для вуглецевого електрода. Це може бути пов'язано з процесом проникнення електроліту у пори різного розміру. Проникнення сигналу змінного струму відрізняється на тій самій частоті, оскільки електроліт є легкодоступним для великих пор та важко проникає в найменші пори. Це призводить до дисперсії частоти, що є основною причиною зміщення поведінки імпедансу від теоретичної вертикальної лінії (ідеальної ємнісної поведінки) при низьких частотах. Проте, максимальна питома ємність може бути досягнута на дуже низькій частоті, з цієї причини ЕК слід використовувати в умовах постійного струму або при дуже низьких частотах [170].

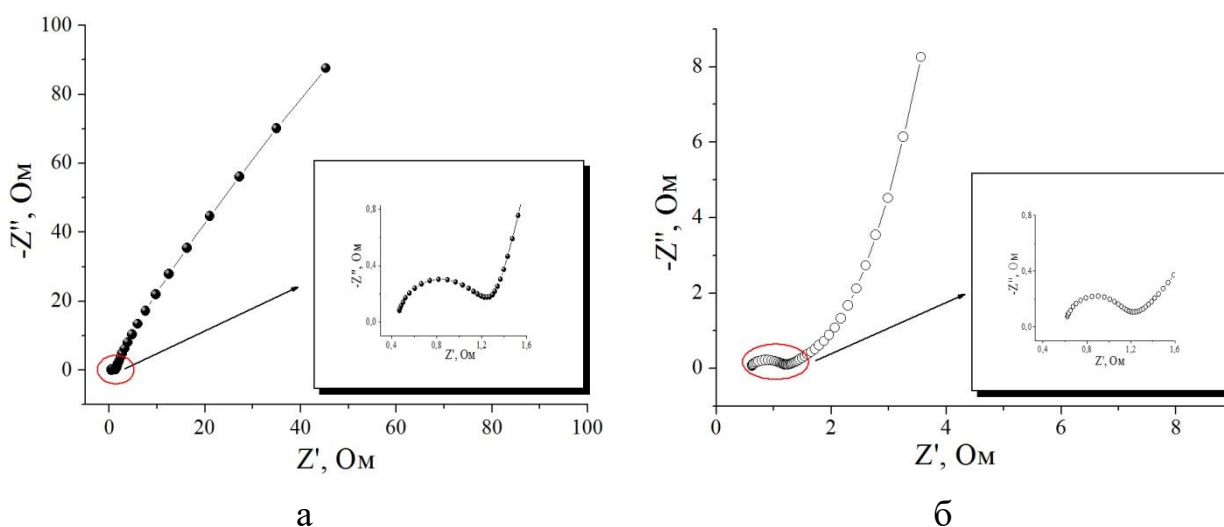


Рисунок 4.14. Діаграма Найквіста для системи C5/33 % КОН при напрузі відкритого кола $-0,2 \text{ В}$ (а) та напрузі зміщення -1 В (б).

Збільшення напруги, прикладеної до робочого вуглецевого електрода, призводить до зростання кількості іонів калію, які приймають участь у формуванні ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт. Внаслідок цього зростає ємність, накопичена на поверхні вуглецевого електрода. Тому при збільшенні напруги зміщення присутні зміни у формі діаграми Найквіста, які найпомітніші у низькочастотній ділянці (рис. 4.14). Оскільки у високочастотній ділянці імпедансного спектру присутнє невелике деформоване півколо, яке вказує на незначні процеси псевдоємнісного накопичення заряду, то можна зробити висновок про домінування ємності ПЕШ над ємністю за рахунок окисно-відновних реакцій [166, 171].

Оптимальні результати наближення експериментальних кривих $Z'(-Z'')$ отримані при застосуванні ЕЕС, яка представлена на рис. 4.15. ЕЕС включає в себе послідовний еквівалентний опір R_1 (опір електроліту, контактів та підвідних проводів), ланки $CPE_1||R_2$, яка відповідає за дифузійні процеси в макропорах вуглецевого матеріалу та накопичення заряду на межі розділу вуглецевий матеріал/електроліт, та $C_1||R_3-CPE_2$, яка відображає вказані процеси в мезо- і мікропорах. Елементи постійної фази CPE використано для забезпечення гнучкості моделювання. CPE_1 – елемент постійної фази ємнісного типу, який відображає процеси накопичення заряду в макропорах вуглецевого матеріалу, CPE_2 – елемент постійної фази дифузійного характеру, що пов'язаний з процесами обмеженої дифузії йонів K^+ в мікропорах, R_2 і R_3 – опори перенесення заряду в вуглецевому матеріалі.

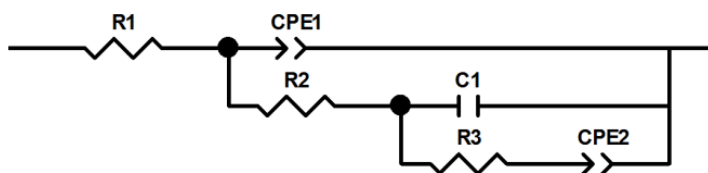


Рисунок 4.15. ЕЕС, використана для апроксимації імпедансних спектрів

Запропонована ЕЕС (рис. 4.15) добре підходить для наближення експериментальних імпедансних спектрів в широкому діапазоні частот, а квадрат відхилення кривої наближення від експериментального спектру

становить 3×10^{-4} . Використання ЕЕС дало можливість отримати значення параметрів, що входять в схему (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Значення параметрів ЕЕС

U, В	R ₁ , Ом	CPE _{1T} , мФ	CPE _{1P}	R ₂ , Ом	C ₁ , Ф	R ₃ , Ом	CPE _{2T} , Ф	CPE _{2P}
-0,2	0,41	1,9	0,72	0,95	0,03	0,55	0,05	0,67
-1	0,55	4,8	0,63	0,77	0,19	0,60	0,98	0,79

Оскільки при низьких частотах активний опір практично не залежить від частоти, то можна оцінити приблизні значення ємності досліджуваного ПВМ, яка буде залежати від прикладеної напруги. Згідно співвідношення $C = 1/2\pi fZ''$ із врахуванням маси електрода було обчислено питому ємність ПВМ. При напрузі відкритого кола питома ємність ПВМ становить 3,3 Ф/г. Слід зазначити, що дана ємність забезпечується тільки в результаті фізичної адсорбції на межі розділу вуглецевий електрод/електроліт. Якщо до вуглецевого електрода прикласти напругу, то виникають електростатичні сили, в результаті чого, більша кількість іонів калію приймає участь у формуванні ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт. Це призводить до зростає питомої ємності матеріалу, яка при напрузі зміщення -1 В становить 84 Ф/г.

Методом циклічної вольтамперометрії в діапазоні швидкостей сканування від 1 до 50 мВ/с досліджувалися ЕК, сформовані на основі термічно активованих при 400 °С ПВМ (зразки СА51 - СА53) [166]. Дослідження проводилися, використовуючи двохелектродну комірку. Змінюючи швидкість сканування потенціалу, можна отримати інформацію про механізми накопичення заряду в електрохімічній системі. Отримані ЦВА-криві (рис. 4.16 (а, б)) свідчать про переважаючий ємнісний характер накопичення заряду, оскільки вони мають відносно симетричну форму без окисно-відновних піків, що вказує на квазіоборотність процесів заряду/розряду для досліджуваних ЕК. Проте на ЦВА-кривій для зразка СА52 спостерігаються деякі більш виражені, ніж для інших зразків,

відхилення від практично прямокутної форми, що вказує на псевдоємнісні властивості даного ПВМ (рис. 4.16 (а)). Така поведінка найбільш ймовірно пов'язана із утворенням на його поверхні більшої кількості кисневих функціональних груп в процесі термічної активації, а тривалість активації 2 год є оптимальним інтервалом часу для даного процесу. При швидкості сканування більше 20 мВ/с криві відхиляються від прямокутної форми (рис. 4.16 (б)), але зберігається здатність до зворотного циклювання, що вказує на можливість використання даних матеріалів як електродів ЕК.

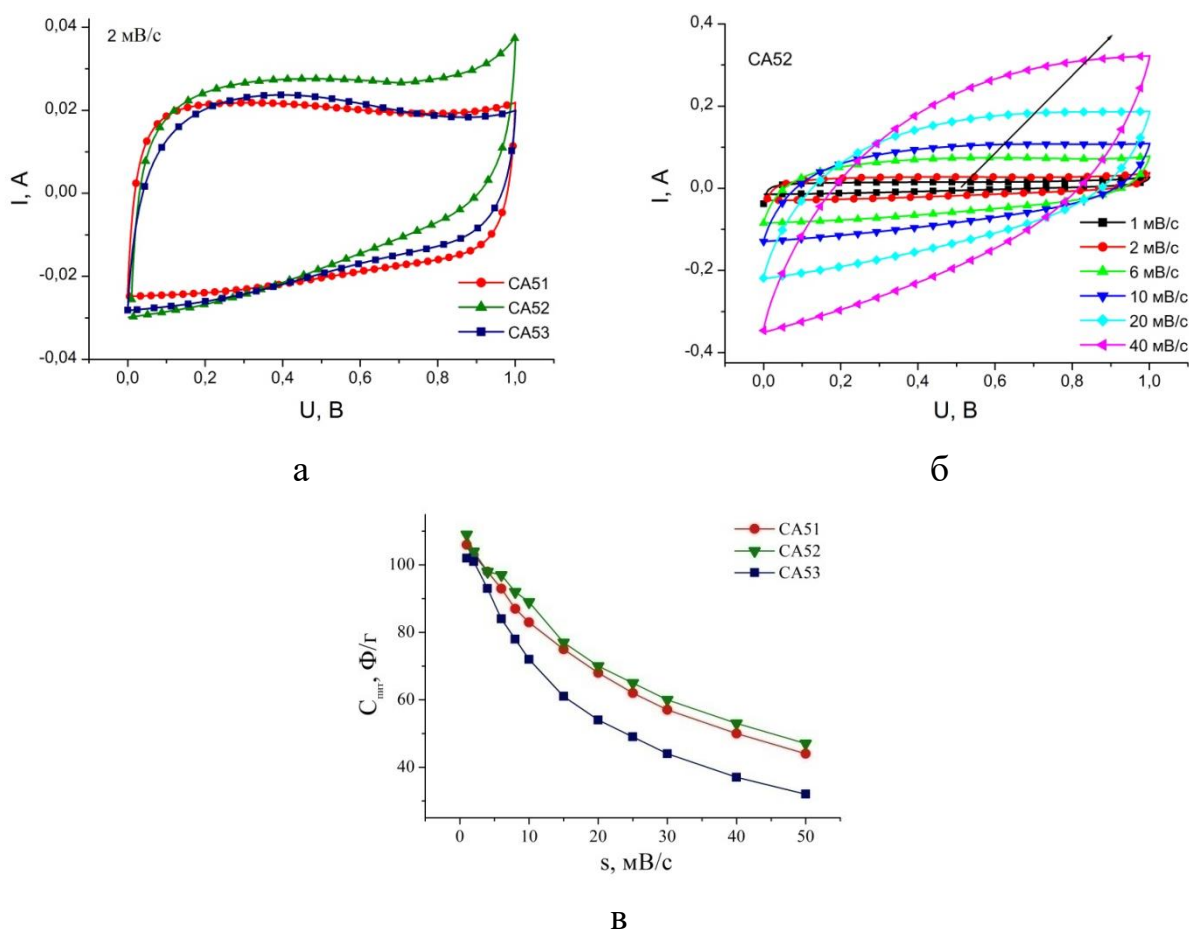


Рисунок 4.16. Криві ЦВА для термічно активованих ПВМ у 33 % КОН (а, б) та залежність їх питомої ємності від швидкості сканування s (в)

Питома ємність $C_{\text{спт}}$ активованих ПВМ розраховувалася за співвідношенням (4.3). Результати показали, що питома ємність ПВМ монотонно зменшується зі збільшенням швидкості сканування (рис. 4.16 (в)). Термічна активація протягом 2 годин сприяє збільшенню питомої ємності відповідної електрохімічної системи, що, мабуть, пов'язано з найбільшим значенням

питомої поверхні та оптимальними параметрами структури для даного матеріалу. Як наслідок, ЕК на основі даного ПВМ демонструють ефективнішу електрохімічну поведінку [166].

На рис. 4.17 (а) представлені типові криві гальваностатичного заряду/розряду для електрохімічної системи, виготовленої на основі вуглецевого матеріалу СА52, вигляд яких підтверджує переважаючий ємнісний механізм накопичення заряду в ПЕШ. Криві гальваностатичного заряду/розряду для інших зразків мають аналогічну форму, тому в роботі не наводяться. На основі отриманих відповідних залежностей та за допомогою співвідношення (4.2) була розрахована питома ємність $C_{\text{пит}}$ для активованих ПВМ при струмі заряду/розряду 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мА. Залежність питомої ємності вуглецевого матеріалу від величини струму заряду/розряду представлено на рис. 4.17 (б). Встановлено, що матеріал СА52 характеризується вищою питомою ємністю ($\sim 110 - 130$ Ф/г) для всіх значень розрядних струмів.

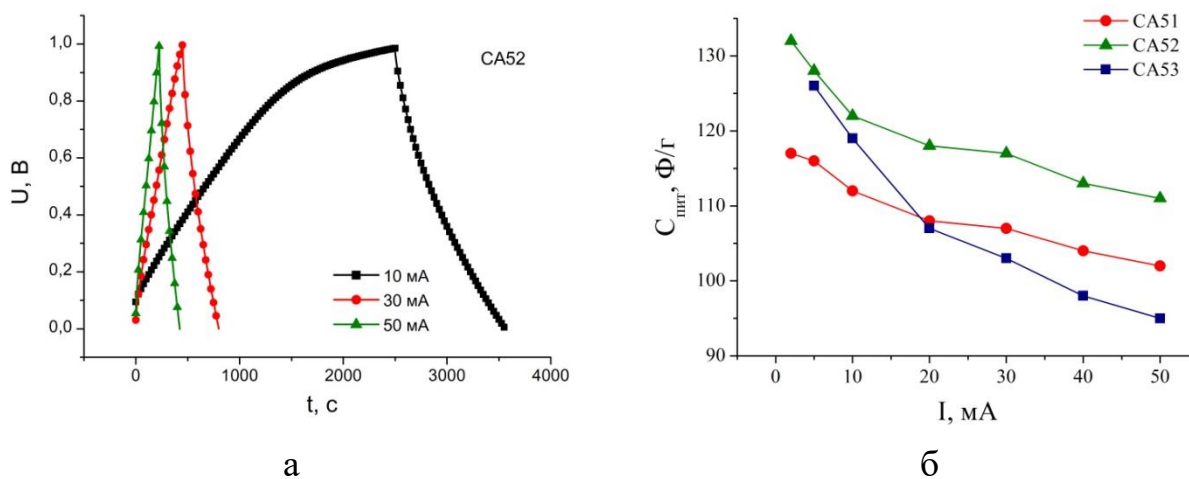
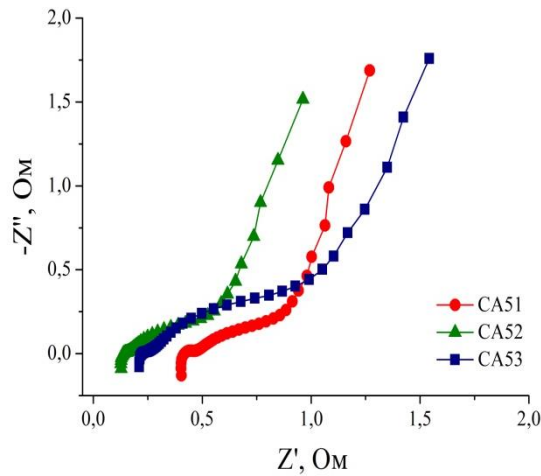


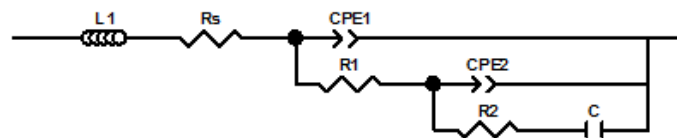
Рисунок 4.17. Заряд/розрядні криві для ПВМ у 33 % КОН (а) та залежності питомої ємності активованих ПВМ від величини прикладеного струму (б).

Вплив тривалості термічної активації ПВМ на електрохімічні характеристики ЕК, сконструйованих на основі отриманого ПВМ, вивчали, також, методом EIS. Отримані при напрузі відкритого кола (0 В) діаграми Найквіста в діапазоні частот 0,01 Гц - 100 кГц наведені на рис. 4.18 (а). У високочастотному діапазоні спостерігається невелика ділянка у вигляді

півкола, яку пов'язують із опором перенесення заряду у пористій структурі вуглецевого електроду [125]. У діапазоні середніх частот спостерігається лінійна похила ділянка, яку пов'язують з дифузійними процесами в мезопорах вуглецевих електродів [171]. При низьких частотах на експериментальних імпедансних спектрах наявна майже вертикальна лінія, яка відповідає за ємнісні механізми накопичення заряду у вузьких мезопорах та мікропорах електродів. Слід зазначити, що максимальні значення питомої ємності зазвичай досягаються на дуже низькій частоті, тому ЕК слід використовувати при дуже низьких частотах або при постійному струму [172].



а



б

Рисунок 4.18. Діаграми Найквіста для ЕК (а) та ЕЕС для їх апроксимації (б)

Для опису експериментально отриманих діаграм Найквіста використано ЕЕС, представлену на рис. 4.18 (б). Представлена ЕЕС включає: індуктивність L , зумовлену наявністю корпусу макету; послідовний еквівалентний опір R_s – опір електроліту, електродного матеріалу, а також опір, спричинений конструкцією комірки; ланка $CPE_1 \parallel R_1$ – відображає дифузійні процеси в макропорах пористого електрода та процеси накопичення заряду на їх поверхні; ланка $CPE_2 \parallel R_2 - C$ відповідає за процеси

накопичення заряду в мезо- та мікропорах. Елементи СРЕ використовуються у запропонованій схемі для забезпечення гнучкості в моделюванні. Зокрема, елемент СРЕ₁ є елементом постійної фази ємнісного типу для активованих зразків СА51 - СА53 та дифузійного типу для карбонізованого зразка С5. Елемент постійної фази дифузійного типу СРЕ₂ пов'язаний з процесами обмеженої дифузії йонів К⁺ і ОН⁻ в мікропорах. Опори R₁ і R₂ – опори перенесення заряду в порах вуглецевого матеріалу, С – ємність, накопичена мезо- та мікропорах.

Запропонована ЕЕС (рис. 4.18 (б)) добре підходить для апроксимації експериментальних імпедансних спектрів. Отримані значення параметрів, що входять до схеми, наведені в табл. 4.4. Проаналізувавши значення параметрів, можна виділити зразок СА52, який під час попередніх досліджень продемонстрував найбільші значення питомої ємності. Значення опорів для цього зразка є найменшими, а ємність – найбільшою.

Таблиця 4.4

Параметри ЕЕС для ЕК, сформованих на основі термічно активованих ПВМ

ПВМ	L, мкГн	R _s , Ом	СРЕ _{1Т}	СРЕ _{1Р}	R ₁ , Ом	СРЕ _{2Т}	СРЕ _{2Р}	R ₂ , Ом	С, Ф
СА51	0,19	0,39	0,004	0,75	0,07	1,05	0,53	0,85	4,90
СА52	0,15	0,12	0,003	0,84	0,03	1,21	0,55	0,92	5,30
СА53	0,13	0,20	0,007	0,71	0,05	0,80	0,56	1,70	5,10

Отже, режим термічної активації протягом 2 год в даному випадку є найкращим для отримання ПВМ з оптимальними структурно-морфологічними характеристиками для електродів електрохімічних конденсаторів, і в 33 % КОН електроліті забезпечує питому ємність ~125 Ф/г при густині розрядного струму 10 мА/г.

Подальші електрохімічні дослідження були спрямовані на вивчення впливу температури карбонізації на енергоємнісні характеристики ПВМ, отриманих із шкарлупи волоських горіхів, просочених Н₃РО₄. Ємнісні характеристики отриманих в результаті термохімічної активації зразків ПВМ (NP1 – NP6) оцінювали за допомогою двоелектродної комірки симетричного ЕК на основі 33 % водного розчину КОН. За винятком ПВМ, отриманого при

400 °С (зразка NP1), криві ЦВА мають близьку до прямокутної форму при швидкості сканування 2 мВ/с (рис. 4.19 (а)), що вказує на ємнісні механізми накопичення заряду у відповідних ЕК. ЦВА-криві для ЕК на основі NP1 (рис. 4.19 (б)) має квазіпрямокутну форму, що може зумовлюватися рядом причин – омичними втратами, фарадеївськими процесами, а також неоднорідністю поверхні вуглецевого електрода, що може призвести до нерівномірного розподілу заряду. При збільшенні швидкості сканування s від 1 до 25 мВ/с (рис. 4.19 (в, г)) площа під кривими ЦВА пропорційно зростає та спостерігається деяке відхилення від прямокутної форми, що вказує на обмежену дифузію іонів в мікропорах отриманого ПВМ.

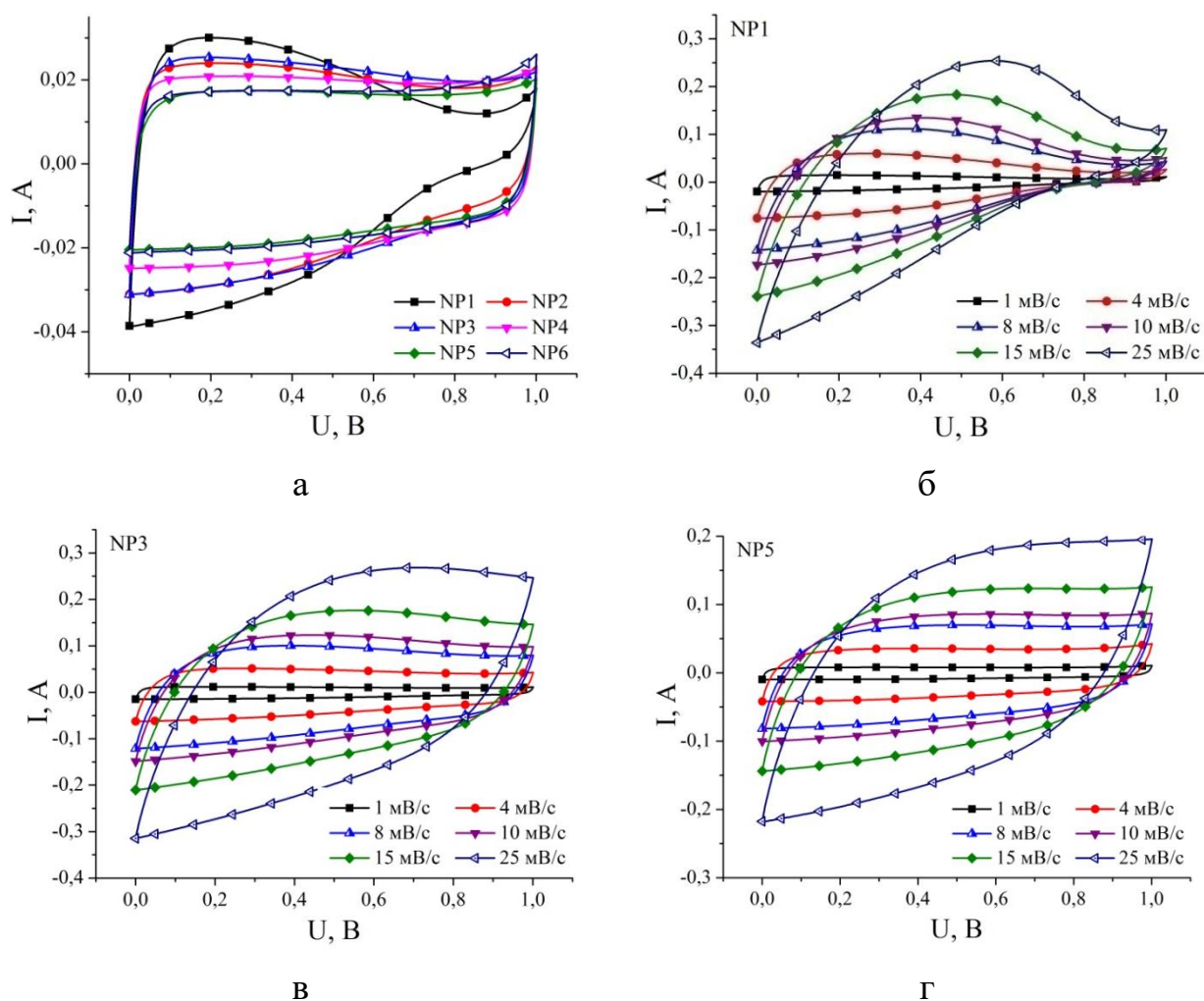


Рисунок 4.19. ЦВА-криві для термохімічно активованих ПВМ

За отриманими ЦВА-кривими були розраховані значення питомої ємності $C_{\text{пит}}$ для термохімічно активованих ПВМ в залежності від швидкості

сканування (рис. 4.20). Інформація з рис. 4.20 показує, що вуглецевий матеріал NP3, карбонізований при 600 °С, володіє найкращими електрохімічними властивостями в порівнянні з іншими зразками ПВМ.

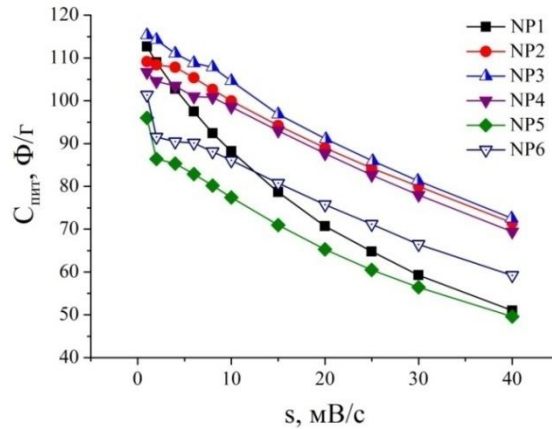


Рисунок 4.20. Залежність питомої ємності термохімічно активованих ПВМ від швидкості сканування s

Щоб оцінити продуктивність виготовлених ЕК, питому ємність конденсаторів також визначали за результатами гальваностатичних досліджень при струмі заряду/розряду від 5 мА до 100 мА. Типові криві гальваностатичного заряду/розряду для термохімічно активованих ПВМ представлені на рис. 4.21. Дані криві є симетричної трикутної форми для усіх зразків ПВМ, окрім NP1.

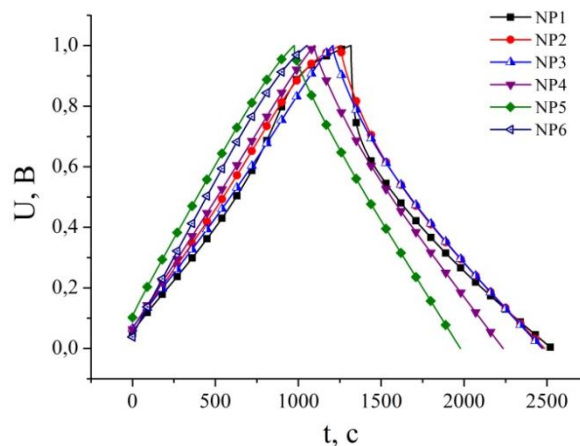


Рисунок 4.21. Криві гальваностатичного заряду/розряду для ПВМ, отримані при струмі 10 мА

На основі отриманих гальваностатичних кривих заряду/розряду та згідно рівняння (4.2) були обчислені значення питомої ємності ПВМ та оцінено

значення опорів. З рис. 4.22 (а) видно, що всі матеріали демонструють високі значення питомої ємності у діапазоні струмів розряду 5 - 100 мА. Проте, найкращими питомими ємнісними характеристиками (122 - 140 Ф/г) та низькими значенням спаду напруги (рис. 4.22 (б)), тобто малим омичним опором, володіє вуглецевий матеріал NP3. Значення питомої ємності зразків зменшується зі збільшенням струму заряду/розряду рис. 4.22 (а), що викликано дифузійними обмеженнями іонів електроліту всередині вуглецевих електродів.

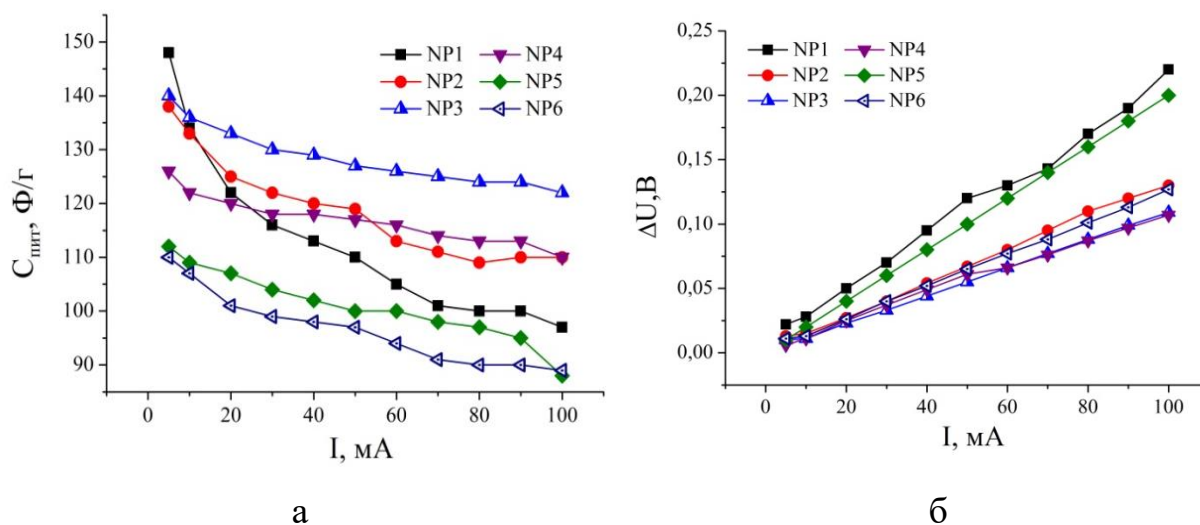


Рисунок 4.22. Значення питомої ємності і опору в залежності від струму заряду/розряду для термохімічно активованого ПВМ

Вивчення впливу температури хімічної активації вихідної сировини на електрохімічні властивості ЕК проводили на основі якісного аналізу діаграм Найквіста (рис. 4.23), отриманих при напрузі відкритого кола (0 В). Як видно з рисунка, отримані імпедансні спектри демонструють схожу поведінку до описаних вище ЕК на основі термічно активованих ПВМ: у високочастотному діапазоні присутня невелика ділянка у вигляді півкола, що відповідає опору перенесення заряду в пористій структурі вуглецевого електрода, в діапазон середніх частот – лінійна похила ділянка, що відповідає дифузійним процесам в мезопорах вуглецевих електродів, а при низьких частотах спостерігається майже вертикальна лінія, що відповідає ємнісним

механізмам накопичення заряду в вузьких мезопорах та мікропорах електродів.

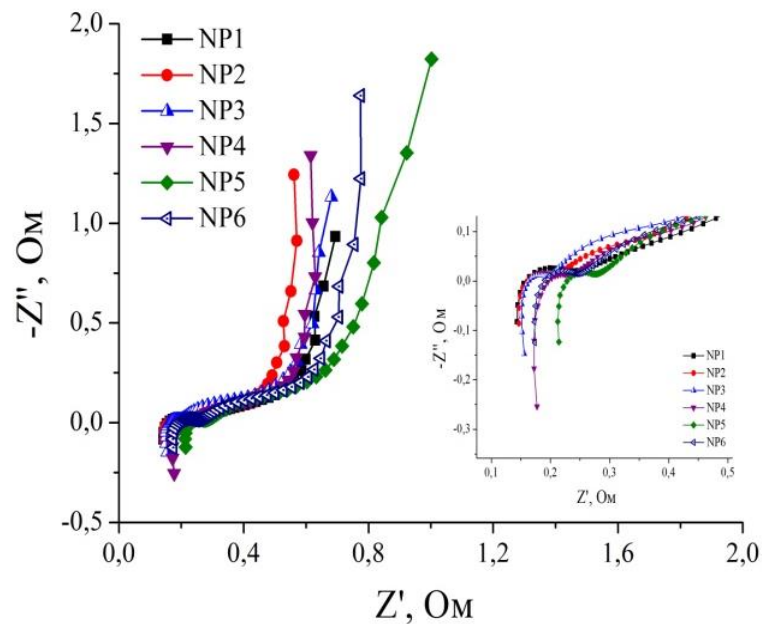


Рисунок 4.23. Діаграми Найквіста для ЕК, сформованих на основі термохімічно активованих ПВМ

Для апроксимації отриманих імпедансних спектрів (рис. 4.23) добре підходить ЕЕС, представлена на рис. 4.18 (б). Слід зазначити, що у даному випадку CPE_1 – елемент постійної фази ємнісного або дифузійного типу, а CPE_2 – виключно дифузійного типу, який відображає процеси обмеженої дифузії йонів електроліту в мікропорах. Значення параметрів ЕЕС наведені в табл. 4.5. З таблиці видно, що значення ємності корелюють з значеннями питомої поверхні ПВМ – вуглецевий матеріал з найбільшою поверхнею демонструє максимальне значення ємності.

Таблиця 4.5
Параметри ЕЕС для ЕК на основі термохімічно активованих ПВМ

ПВМ	L, мкГн	R _s , Ом	CPE _{1T}	CPE _{1P}	R ₁ , Ом	CPE _{2T}	CPE _{2P}	R ₂ , Ом	C, Ф
NP1	0,17	0,10	0,012	0,5	0,15	1,64	0,5	0,53	9,3
NP2	0,16	0,13	0,004	0,7	0,08	1,27	0,6	0,40	8,5
NP3	0,24	0,15	0,001	0,9	0,04	1,29	0,6	0,57	8,5
NP4	0,41	0,16	0,005	0,7	0,08	1,15	0,6	0,45	7,9
NP5	0,21	0,20	0,002	0,8	0,08	1,06	0,6	0,74	4,5
NP6	0,21	0,16	0,003	0,7	0,09	1,03	0,6	0,60	6,0

4.3. Процеси накопичення заряду в асиметричних системах, сформованих на основі пористих вуглецевих матеріалів

Механізм накопичення енергії в ЕК базується на електростатичній взаємодії, що виникає між поляризованою поверхнею пористого вуглецевого електрода та іонами електроліту, які утворюють ПЕШ [10]. Цей механізм має менший час реакції, ніж у батарей та паливних елементів, на зміни потенціалу, який подається на електроди. ЕК можна зарядити лише за кілька хвилин, вони демонструють кращу питому потужність і можуть мати широкий спектр застосування. Основне обмеження для їх широкого комерційного застосування пов'язане з їх низькою густиною енергії. Проте, існують стратегії проектування, які можуть підвищити густину енергії ЕК, наприклад, гібридні та асиметричні ЕК. Гібридні конструкції ЕК поєднують псевдоємнісні та ємнісні електроди в одному пристрої. Ця комбінація дозволяє використовувати переваги високої ємності псевдоємнісних матеріалів, у той час як вікно робочої напруги та ємність комірки покращуються вибором відповідного ПВМ. З іншого боку, асиметрична конфігурація може полягати або в поєднанні двох ПВМ з різними структурно-морфологічними характеристиками в одному пристрої ЕК, або у використанні того самого ПВМ в обох електродах, але з різною масою електродів [47].

У роботі досліджені ЕК, одні з яких «асиметричні» за масою вуглецевих електродів, а інші – за структурними характеристиками ПВМ. В якості електролітичної системи використовували 33 % водний розчин КОН, а як функціональний матеріал електродів – різні зразки ПВМ: термічно активований ПВМ (зразки СА52) та хімічно активований при різних температурах ПВМ (зразки NP1 і NP3). Дані про пористу структуру різних ПВМ наведені в табл. 4.6. Вуглецеві матеріали СА52, NP1 і NP3 по суті є мезопористими, тоді як ПВМ NP6 містить значну кількість мікропор (40%). Вибір водного електроліту зумовлений потребою в розробках екологічних, безпечних, нетоксичних і недорогих ЕК. Пористі вуглецеві електроди, які

використовувалися для електрохімічних вимірювань у триелектродній комірці (рис. 4.13), були виготовлені квадратної форми площею 0,64 см² (0,8 см×0,8 см) і вагою від 16 до 18 мг сухої суміші. Підготовка електрода полягає в змішуванні ПВМ, ацетиленової сажі та зв'язуючого (політетрафторетилену) у співвідношенні 75:20:5 відповідно. Для виготовлення електродів отриману суміш поміщали в нікелеву сітку і пресували.

Таблиця 4.6

Параметри пористої структури ПВМ

ПВМ	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}, \%$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
CA52	431	25	4,8
NP1	1385	26	3,2
NP3	952	12	3,6
NP6	734	40	2,4

Електрохімічні дослідження різних електродів проводили за допомогою стандартної трьохелектродної комірки. Як електрод порівняння використовували Ag/AgCl (3 М КСl), а як протиелектрод – платиновий електрод. Електрохімічну поведінку вуглецевих електродів оцінювали за допомогою циклічної вольтамперометрії, на основі якої були визначені значення питомої ємності ПВМ для оцінки співвідношення мас між електродами АСК перед складанням пристрою. Також дані дослідження дають змогу оцінити вікно максимальної напруги для АСК, оскільки у ЕК позитивний електрод зазвичай має вужче вікно потенціалу, ніж негативний [50]. Отже, відповідна оптимізація співвідношення мас дає змогу збільшити енергоємнісні характеристики ЕК.

Зазвичай, потенціальне вікно робочого електрода визначається від потенціалу відкритого кола ($E_{\text{ОСР}}$) до верхньої або нижньої межі потенціалу. На рис. 4.24 показано стійкі вольтамперограми для зразків ПВМ від $E_{\text{ОСР}}$ (-0,2 В відносно Ag/AgCl) до позитивного (0 В) і негативного (-1 В) значень потенціалу. З отриманих ЦВА-кривих можна зробити висновок, що напруга АСК, виготовленого з цих ВМ в 33 % розчині КОН у воді, становить 1В. Також з отриманих ЦВА була розрахована питома ємність досліджуваних

ПВМ у потенціальних вікнах від -1 до -0,2 В та -0,2 до 0 В з метою подальшої оцінки перспективності їх застосування у АСК як катода (негативного електрода) чи анода (позитивного електрода) (табл. 4.7).

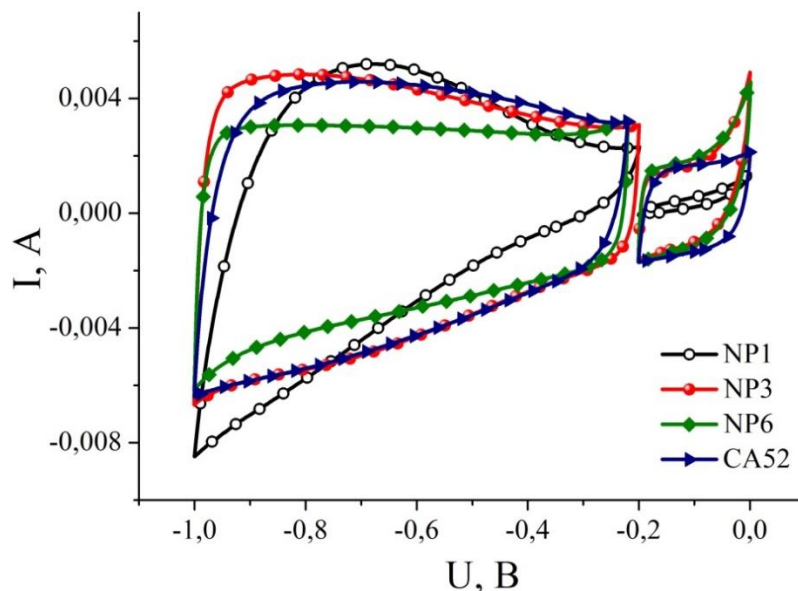


Рисунок 4.24. Вольтамперограми для зразків ПВМ
($s = 2$ мВ/с; 33 % КОН)

Таблиця 4.7

Питома ємність ПВМ

ПВМ	Питома ємність, Ф/г	
	-1 – -0,2 В (як катод)	-0,2 – 0 В (як анод)
NP1	100	27
NP3	112	68
NP6	88	71
CA52	108	36

Для аналізу фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу вуглецевий електрод/КОН, був використаний метод SEI. Отримані в діапазоні частот 0,01 Гц - 100 кГц експериментальні спектри представлені у вигляді діаграм Найквіста (рис. 4.25(а)). Для наближення імпедансних спектрів була використана ЕЕС (рис. 4.25 (б)), значення параметрів якої представлено в табл. 4.8. У запропонованій моделі (рис. 4.25 (б)) елемент R_s – це опір контактів, розчину електроліту та опір ПВМ, елемент C_1 – ємність ПЕШ. Найвище значення ємності ПЕШ було отримано для електрохімічної системи

NP3/КОН ($0,55 \text{ мФ/см}^2$). Опір перенесення заряду описується елементом R_1 . Елемент постійної фази CPE_1 є дифузійного характеру для зразка NP1 і відображає обмеженої дифузії іонів електроліту в мікропорах вуглецевого електрода. Для зразків NP3, NP6 і CA52 CPE_1 – це елемент ємнісного характеру і може описувати окисно-відновні процеси, що відбуваються на межі розділу ПВМ/електроліт або ж визначається адсорбцією катіонів і може відображати адсорбційну ємність вуглецевого матеріалу [173].

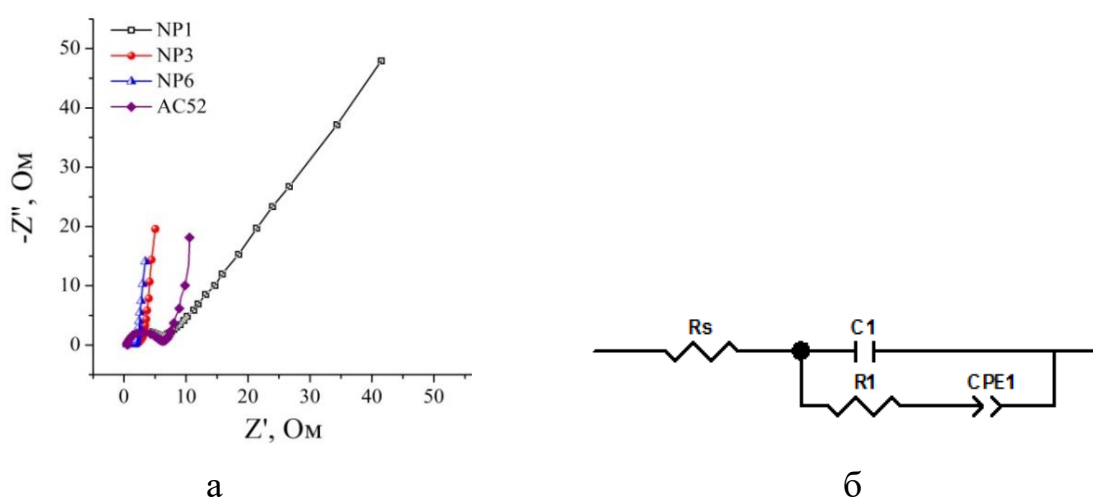


Рисунок 4.25. Діаграми Найквіста для електрохімічної системи ПВМ/КОН (а) та ЕЕС для їх моделювання (б)

Таблиця 4.8

Параметри ЕЕС для електрохімічної системи ПВМ/КОН

ПВМ	$R_s, \text{ Ом}$	$C_1, \text{ мФ}$	$R_1, \text{ Ом}$	CPE_{1T}	CPE_{1P}
NP1	0,78	0,31	5,0	0,09	0,6
NP3	0,66	0,35	1,5	0,50	0,8
NP6	0,61	0,16	1,0	0,81	0,9
CA52	0,54	0,15	5,3	0,41	0,8

Дослідження енергоємнісних характеристик АСК проводилися у двохелектродній комірці (рис. 4.26). Електроди, які використовувалися в двоелектродній комірці, мали форму диска з площею $2,5 \text{ см}^2$. Два електроди були розділені сепаратором, поміщені в корпус з 33 % розчином КОН у воді як електролітом [174]. У цьому розчині електроліту катіон K^+ має розмір $0,133 \text{ нм}$, тоді як аніон OH^- має розмір $0,176 \text{ нм}$, хоча відомо, що катіон легко сольватується молекулами розчинника, що робить його розмір набагато більшим [175].

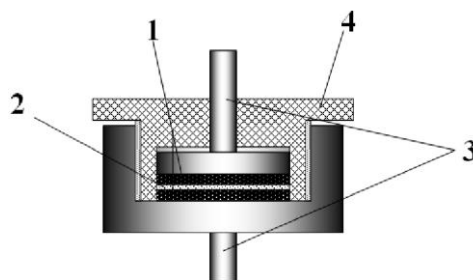


Рисунок 4.26. Схема двохелектродної комірки для електрохімічних досліджень: 1 – електроди на основі ПВМ, 2 – сепараторний папір, 3 – струмомознімачі, 4 – ізоляційний корпус [174]

Асиметричні конденсатори були сконструйовані шляхом використання зразків вуглецевого матеріалу NP1, NP3, NP6 і CA52 в якості одного з електродів. На основі аналізу ЦВА для кожного з ПВМ (рис. 4.24, табл. 4.7) було запропоновано і досліджено декілька комбінацій електродів для АСК: 1) досліджувалися АСК на основі одного і того ж ПВМ (NP3) для анода і катода, але з різною масою для збалансування заряду, накопиченого на електродах; 2) досліджувалися АСК на основі ПВМ з різними структурними характеристиками (зокрема, відношенням кількості мікро- і мезопор (табл. 4.7)), для збалансування заряду, накопиченого на аноді і катоді та збільшення питомої ємності ЕК.

Електрохімічні характеристики різних АСК тестувалися циклічним гальваностатичним зарядом/розрядом і циклічною вольтамперометрією. Як видно з рис. 4.27 у всіх випадках АСК демонструють ємнісне накопичення заряду, про що свідчать форми отриманих циклічних кривих.

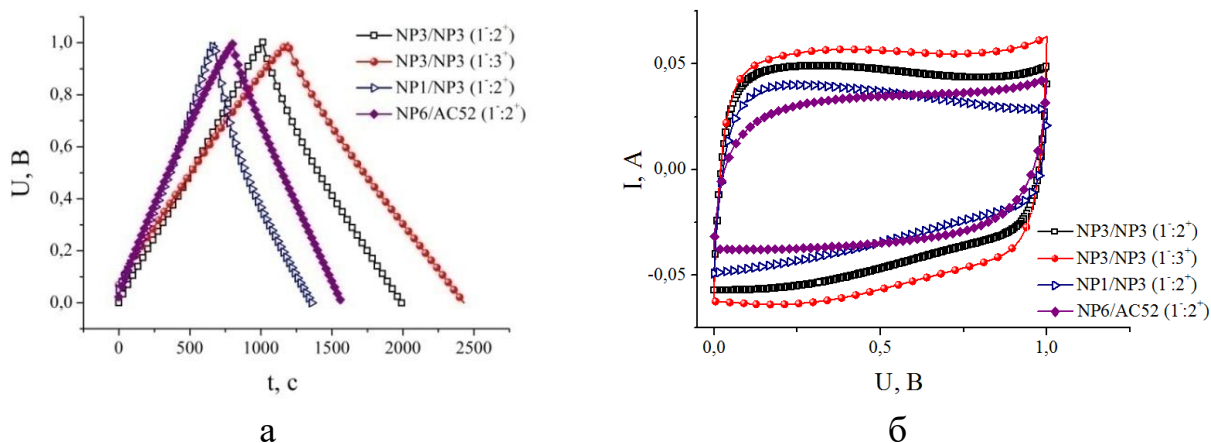


Рисунок 4.27. Гальваностатичні при $I = 10$ мА (а) та потенціодинамічні при $s = 5$ мВ/с (б) криві для АСК

Гальваностатичні тестування ЕК симетричного та асиметричного типу проводили при постійному струмі 5 мА, 10 ÷ 100 мА та максимальній напрузі комірки 1 В. Значення питомої ємності C_{EK} (Ф/г) було оцінено за часом розряду в експериментальних кривих гальваностатичного розряду та розраховані на загальну масу матеріалу обох електродів згідно співвідношення:

$$C_{EK} = \frac{I \cdot t}{(U_{\max} - \Delta U_R) \cdot m}, \quad (4.4)$$

де I – струм розряду, t – час розряду, $(U_{\max} - \Delta U_R)$ – вікно робочої напруги, ΔU_R – спад напруги, m – сума мас анода і катода. Результати показали, що збільшуючи масу аноду для АСК можна покращити питомі ємнісні характеристики ЕК на 5 - 10 % в залежності від прикладеного струму заряду/розряду (рис. 4.28). Слід зазначити, що у випадку формування АСК на основі NP3 (рис. 4.28 (а)) з різним відношенням мас катода (m_-) і анода (m_+) найкращі характеристики продемонстрував АСК при умові $(m_-):(m_+) = 1:3$.

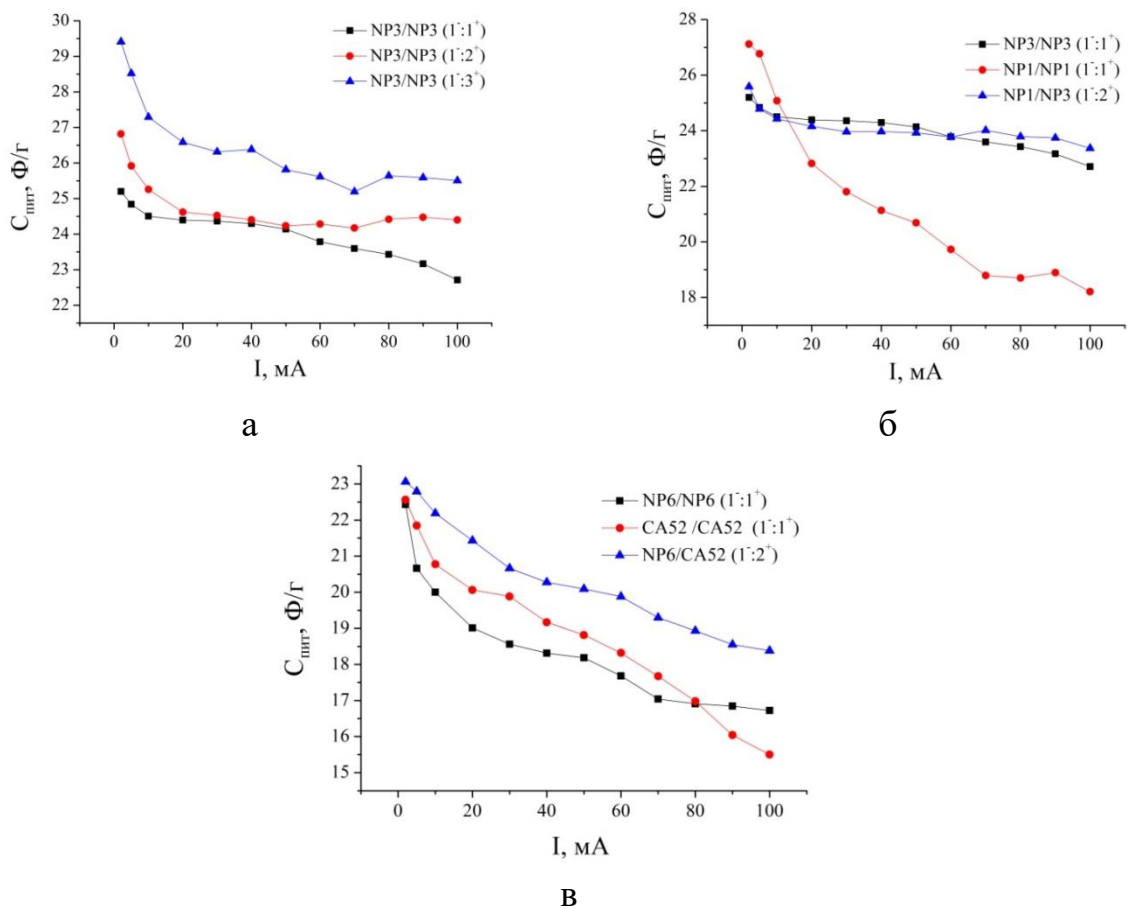


Рисунок 4.28. Питома ємність ЕК і АСК

На рис. 4.28 (б) видно, що для симетричного ЕК на основі вуглецевого матеріалу NP1 спостерігається стрімке зниження питомої ємності із збільшенням струму заряду/розряду. Можна припустити, що це пов'язано з опором перенесення заряду (табл. 4.8) при дифузії іонів електроліту в мікропорах вуглецевого електрода. Проте, використання в даній системі ПВМ NP3 в якості анода з вдвічі більшою масою, дозволило збільшити відповідні значення ємності при високих струмах розряду в середньому на 15%. Характеристики симетричних і асиметричних електрохімічних систем наведені в табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Порівняльні характеристики для симетричних і асиметричних конфігурацій ЕК в 33 % КОН

Матеріал електроду (-/+)	(m ₋):(m ₊)	Структура комірки	U_{\max} , В	I , мА	C_{EK} , Ф/Г	$W_{\text{пит}}$, Вт·год/кг
NP3/NP3	1:1	Симетрична	1	10	24,51	6,81
				100	22,71	6,31
	1:2	Асиметрична		10	25,26	7,02
				100	24,39	6,78
	1:3	Асиметрична		10	27,29	7,58
				100	25,51	7,07
NP1/NP1	1:1	Симетрична	1	10	25,08	6,97
NP1/NP3	1:2	Асиметрична		100	18,21	5,06
				10	24,42	6,73
NP6/NP6	1:1	Симетрична		100	23,36	6,49
			10	20,01	5,56	
CA52/CA52	1:1	Симетрична	1	100	16,72	4,64
				10	20,78	5,77
NP6/CA52	1:2	Асиметрична		100	15,50	4,31
				10	22,18	6,16
				100	18,38	5,11

З таблиці видно, що у всіх випадках питома ємність для АСК є вищою, ніж для ЕК, як при низьких, так і при високих струмах розряду, що, мабуть, пов'язано зі збільшенням маси анода та збалансування заряду електродів.

ВИСНОВКИ

1. Оптимізовано умови і режими термічної карбонізації і активації вихідної сировини рослинного походження в інтервалі температур 400 - 1000 °С з кроком 100 °С як один із простих способів отримання пористих вуглецевих матеріалів з високою питомою площею поверхні. Показано, що в залежності від температури отримання ПВМ володіють різною морфологією та розподілом пор за розмірами. Карбонізація при температурі 800 °С дозволяє отримати ПВМ з питомою площею поверхні до 237 м²/г та сумарним об'ємом пор 0,133 см³/г. Досліджено зміну фрактальної та пористої структури ПВМ в залежності від температури отримання. Встановлено залежність середнього розміру графітових фрагментів від температури карбонізації і показано, що зменшення середнього поперечного розміру графітових фрагментів від 9,86 нм до 8,02 нм відбувається у процесі карбонізації при зростанні температури 400 - 800 °С.

2. Показано, що збільшення температури карбонізації вихідної сировини призводить до зменшення питомого електроопору ПВМ більше ніж на 8 порядків та зростання електропровідності матеріалу, максимальне значення якої 210 Ом⁻¹·м⁻¹ досягається при температурі 1000 °С.

3. Встановлено, що первинна карбонізація рослинної біомаси при температурі 800 °С дає можливість отримати ПВМ з питомою ємністю 97 - 121 Ф/г в діапазоні робочих струмів 5 - 100 мА при максимальній напрузі заряду/розряду 1 В в 33% водному розчині КОН.

4. Показано, що додаткова термічна активація ПВМ при 400 °С сприяє розвитку його мезопористої структури з відносним вмістом мезопор ~75-78 % та дозволяє збільшити його питому поверхню в 2 рази. Встановлено, що збільшення тривалості додаткової активації ПВМ призводить до зменшення значень середнього поперечного розміру частинок графітових фрагментів від ~8 нм до ~5 нм.

5. Встановлено, що додаткова термічна активація вуглецевого матеріалу при 400°C протягом 2 год збільшує питому ємність до 110 - 130 Ф/г при розрядному струмі 2 - 50 мА та максимальній напрузі заряду 1 В.

6. Отримано мезопористі вуглецеві матеріали з питомою площею поверхні 734 - 1385 м²/г шляхом оптимізації умов термохімічної активації ортофосфорною кислотою сировини рослинного походження. Показано, що отримані ПВМ демонструють високі значення питомої ємності (122-140 Ф/г) у діапазоні струмів розряду 5 - 100 мА.

7. Для отримання інформації про механізми накопичення заряду на межі ПВМ/електроліт в залежності від умов синтезу, застосовувався метод імпедансної спектроскопії для усіх отриманих вуглецевих матеріалів. Запропоновані ЕЕС для опису електрохімічних процесів, що відбуваються в системі ПВМ/електроліт, які добре узгоджуються з результатами імпедансної спектроскопії. Подана фізична інтерпретація елементів ЕЕС та показано, що переважаючим механізмом накопичення заряду є заряд/розрядні процеси на подвійному електричному шарі.

8. На основі отриманих різними методами ПВМ сформовано лабораторні макети асиметричних суперконденсаторів та досліджено їх питоми ємнісні і енергетичні характеристики. Показано, що збільшення маси аноду призводить до зростання питомих ємнісних і енергетичних характеристик відповідних пристроїв на 15 % внаслідок збалансування накопиченого заряду між електродами. Асиметричні конденсатори сформовані з різних ПВМ та різною масою електродів демонструють високі значення питомих ємності і енергії при зарядних/розрядних струмах до 100 мА.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gidwani, M., Bhagwani, A., Rohra, N. (2014). Supercapacitors: the near Future of Batteries. *International Journal of Engineering Inventions*, 4(5), 22-27.
2. Scrosati, B., Hassoun, J., Sun, Y.-K. (2011). Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3287. doi:10.1039/c1ee01388b.
3. Liu, C., Li, F., Ma, L.-P., Cheng, H.-M. (2010). Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials*, 22(8), E28-E62. doi:10.1002/adma.200903328.
4. Winter, M., Brodd, R. J. (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10), 4245-4270. doi:10.1021/cr020730k.
5. Kim, K., An, J., Park, K., Roh, G., Chun, K. (2019). Analysis of a Supercapacitor/Battery Hybrid Power System for a Bulk Carrier. *Applied Sciences*, 9(8), 1547. doi:10.3390/app9081547.
6. Conway, B. E. (1991). Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(6), 1539. doi:10.1149/1.2085829.
7. Miller, J. R., Simon, P. (2008). MATERIALS SCIENCE: Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science*, 321(5889), 651-652. doi:10.1126/science.1158736.
8. Wang, Y., Xia, Y. (2013). Recent Progress in Supercapacitors: From Materials Design to System Construction. *Advanced Materials*, 25(37), 5336-5342. doi:10.1002/adma.201301932.
9. Xie, K., Wei, B. (2014). Materials and Structures for Stretchable Energy Storage and Conversion Devices. *Advanced Materials*, 26(22), 3592–3617. doi:10.1002/adma.201305919

10. Conway, B. E. (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York. Kluwer Academic/Plenum Press.
11. Wang, Z. L. (2010). Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo-phototronics. *Nano Today*, 5(6), 540-552. doi:10.1016/j.nantod.2010.10.008.
12. Simon, P., Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845-854. doi:10.1038/nmat2297.
13. Vandeginste, V. (2022). A Review of Fabrication Technologies for Carbon Electrode-Based Micro-Supercapacitors. *Applied Sciences*, 12(2), 862. [doi:10.3390/app12020862](https://doi.org/10.3390/app12020862).
14. Zhang, L. L., Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520. doi:10.1039/b813846j.
15. Lu, M., Benguin, F., Frackowiak, E. (2013). *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. Weinheim, Germany. Wiley-VCH.
16. Burke, A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91(1), 37-50. doi:10.1016/s0378-7753(00)00485-7.
17. Hall, P. J., Bain, E. J. (2008). Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy*, 36(12), 4352-4355. doi:10.1016/j.enpol.2008.09.037.
18. Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A., Efthimiou, V. (2009). Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7), 1513-1522. doi:10.1016/j.rser.2008.09.028.
19. John, H. (2007). Cathodoluminescent Source of Intense White Light. In *NASA-Tech Briefs: Engineering Solutions for Design & Manufacturing*, September. 19.

20. Smith, T. A., Mars, J. P., Turner, G. A. (June 2002). *Using supercapacitors to improve battery performance*. 2002 IEEE 33rd Annual IEEE Power Electronics Specialists Conference. doi:10.1109/psec.2002.1023857.
21. German, J. (2015). *Hybrid Vehicles: Technology Development and Cost Reduction*, ICCT Technical Brief, 1. 1-18
22. Maxwell Technologies. <http://www.maxwell.com>.
23. Naswali, E., Alexander, C., Han, H. Y., Naviaux, D., Bistrika, A., ... Brekken, T. K. A. (September 2011). *Supercapacitor energy storage for wind energy integration*. 2011 IEEE Energy Conversion Congress, Exposition. 298. doi:10.1109/ECCE.2011.6063783.
24. Wang, X., Lu, X., Liu, B., Chen, D., Tong, Y., Shen, G. (2014). Flexible Energy-Storage Devices: Design Consideration and Recent Progress. *Advanced Materials*, 26(28), 4763-4782. doi:10.1002/adma.201400910.
25. Li, L., Wu, Z., Yuan, S., Zhang, X.-B. (2014). Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems. *Energy & Environmental Science*, 7(7), 2101. doi:10.1039/c4ee00318g.
26. Mirvakili, S. M., Mirvakili, M. N., Englezos, P., Madden, J. D. W., Hunter, I. W. (2015). High-performance supercapacitors from niobium nanowire yarns. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(25), 13882-13888. doi:10.1021/acsami.5b02327.
27. Lu, X., Yu, M., Wang, G., Tong, Y., Li, Y. (2014). Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications. *Energy & Environmental Science*, 7(7), 2160. doi:10.1039/c4ee00960f.
28. Lu, Y. (Ed.). (2015). *A History of Chinese Science and Technology*. Shanghai Jiao Tong University Press. doi:10.1007/978-3-662-44163-3.
29. Vangari, M., Pryor, T., Jiang, L. (2013). Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering*, 139(2), 72-79. doi:10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000102.
30. Xia, H., Hong, C., Li, B., Zhao, B., Lin, Z., Zheng, M., ... , Aldoshin, S. M. (2014). Facile Synthesis of Hematite Quantum-Dot/Functionalized Graphene-

- Sheet Composites as Advanced Anode Materials for Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 25(4), 627-635. doi:10.1002/adfm.201403554.
31. Wu, Z.-S., Ren, W., Wang, D.-W., Li, F., Liu, B., Cheng, H.-M. (2010). High-Energy MnO₂ Nanowire / Graphene and Graphene Asymmetric Electrochemical Capacitors. *ACS Nano*, 4(10), 5835-842. doi:10.1021/nn101754k
 32. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S. (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906-3924. doi:10.1002/adma.201001068.
 33. Jost, K., Durkin, D. P., Haverhals, L. M., Brown, E. K., Langenstein, M., ..., Dion, G. (2014). Natural Fiber Welded Electrode Yarns for Knittable Textile Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 5(4), 1401286. doi:10.1002/aenm.201401286.
 34. Kondoh, J., Ishii, I., Yamaguchi, H., Murata, A., Otani, K., Sakuta, K., ... , Kamimoto, M. (2000). Electrical energy storage systems for energy networks. *Energy Conversion and Management*, 41(17), 1863-1874. doi:10.1016/s0196-8904(00)00028-5.
 35. Frackowiak, E., Béguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937-950. doi:10.1016/s0008-6223(00)00183-4
 36. Centeno, T. A., Stoeckli, F. (2006). On the specific double-layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties. *Journal of Power Sources*, 154(1), 314-320. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.04.007
 37. Stoeckli, F., Centeno, T. A. (2013). Optimization of the characterization of porous carbons for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(23), 6865. doi:10.1039/c3ta10906b

38. Barzegar, F., Bello, A., Dangbegnon, J. K., Manyala, N., Xia, X. (2017). Asymmetric supercapacitor based on activated expanded graphite and pinecone tree activated carbon with excellent stability. *Applied Energy*, 207, 417-426. doi:10.1016/j.apenergy.2017.05.110
39. Wang, S.-Y., Ho, K.-C., Kuo, S.-L., Wu, N.-L. (2006). Investigation on Capacitance Mechanisms of Fe₃O₄ Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(1), A75. doi:10.1149/1.2131820
40. Ostafiychuk, B.K., Lisovskiy, R.P., Zamil, A.-S.A.H., Rachiy B.I., ..., Hrubciak, A.B. (2019). Effect of orthophosphoric acid on morphology of nanoporous carbon materials. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 11(3), 03036. doi:10.21272/jnep.11(3).03036.
41. Béguin, F., Frackowiak, E. (2013). *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH.
42. Brousse, T., Crosnier, O., Bélanger, D., Long, J. W. (2017). Capacitive and Pseudocapacitive Electrodes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Devices. *Metal Oxides in Supercapacitors*, 1-24. doi:10.1016/b978-0-12-810464-4.00001-2.
43. Chmiola, J. (2006). Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science*, 313(5794), 1760-1763. doi:10.1126/science.1132195.
44. Merlet, C., Rotenberg, B., Madden, P. A., Taberna, P.-L., Simon, P., Gogotsi, Y., Salanne, M. (2012). On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nature Materials*, 11(4), 306-310. doi:10.1038/nmat3260.
45. Fedorov, M. V., Kornyshev, A. A. (2008). Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 53(23), 6835-6840. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.065.
46. Levi, M. D., Levy, N., Sigalov, S., Salitra, G., Aurbach, D., Maier, J. (2010). Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of Ions and Solvents

- Insertion into Highly Porous Activated Carbons. *Journal of the American Chemical Society*, 132(38), 13220-13222. doi:10.1021/ja104391g.
47. Roldán, S., Barreda, D., Granda, M., Menéndez, R., Santamaría, R., Blanco, C. (2015). An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(2), 1084-1092. doi:10.1039/c4cp05124f.
 48. Conway, B. E., Birss, V., Wojtowicz, J. (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 66(1-2), 1-14. doi:10.1016/s0378-7753(96)02474-3.
 49. Piñero-Prado, I., Salinas-Torres, D., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D. (2016). Design of Activated Carbon/Activated Carbon Asymmetric Capacitors. *Frontiers in Materials*, 3. doi:10.3389/fmats.2016.00016
 50. Peng, C., Zhang, S., Zhou, X., Chen, G. Z. (2010). Unequalisation of electrode capacitances for enhanced energy capacity in asymmetrical supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 3(10), 1499-1502. doi:10.1039/C0EE00228C.
 51. Chae, J. H., Chen, G. Z. (2012). 1.9 V aqueous carbon/carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances. *Electrochimica Acta*, 86, 248-254. doi:10.1016/j.electacta.2012.07.033.
 52. Staiti, P., Arenillas, A., Lufrano, F., Menéndez, J. Á. (2012). High energy ultracapacitor based on carbon xerogel electrodes and sodium sulfate electrolyte. *Journal of Power Sources*, 214, 137-141. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.056.
 53. Decaux, C., Lota, G., Raymundo-Piñero, E., Frackowiak, E., Béguin, F. (2012). Electrochemical performance of a hybrid lithium-ion capacitor with a graphite anode preloaded from lithium bis(trifluoromethane) sulfonimide-based electrolyte. *Electrochimica Acta*, 86, 282-286. doi:10.1016/j.electacta.2012.05.111.

54. Bard, J.A., Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications* (second ed.). New York: J Wiley & Sons.
55. Gogotsi, Y., Simon, P. (2011). True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science*, 334(6058), 917-918. doi:10.1126/science.1213003.
56. Moussa, G., Matei Ghimbeu, C., Taberna, P.-L., Simon, P., Vix-Guterl, C. (2016). Relationship between the carbon nano-onions (CNOs) surface chemistry/defects and their capacitance in aqueous and organic electrolytes. *Carbon*, 105, 628-637. doi:10.1016/j.carbon.2016.05.010.
57. Du, X., Guo, P., Song, H., Chen, X. (2010). Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 55(16), 4812-4819. doi:10.1016/j.electacta.2010.03.0.
58. Thomberg, T., Jänes, A., Lust, E. (2010). Energy and power performance of electrochemical double-layer capacitors based on molybdenum carbide derived carbon. *Electrochimica Acta*, 55(9), 3138-3143. doi:10.1016/j.electacta.2010.01.
59. Balducci, A., Dugas, R., Taberna, P. L., Simon, P., Plée, D., Mastragostino, M., Passerini, S. (2007). High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*, 165(2), 922-927. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.048.
60. Tsai, W.-Y., Gao, P.-C., Daffos, B., Taberna, P.-L., Perez, C. R., ... , Simon, P. (2013). Ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon for high-power supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 34, 109-112. doi:10.1016/j.elecom.2013.05.031.
61. Achour, A., Porto, R. L., Soussou, M.-A., Islam, M., Boujtita, M., Aissa, K. A., Brousse, T. (2015). Titanium nitride films for micro-supercapacitors: Effect of surface chemistry and film morphology on the capacitance. *Journal of Power Sources*, 300, 525-532. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.09.012.
62. Achour, A., Ducros, J. B., Porto, R. L., Boujtita, M., Gautron, E., ... , Brousse, T. (2014). Hierarchical nanocomposite electrodes based on titanium

- nitride and carbon nanotubes for micro-supercapacitors. *Nano Energy*, 7, 104-113. doi:10.1016/j.nanoen.2014.04.008.
63. Thissandier, F., Gentile, P., Pauc, N., Brousse, T., Bidan, G., Sadki, S. (2014). Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient micro-supercapacitors. *Nano Energy*, 5, 20-27. doi:10.1016/j.nanoen.2014.01.005.
64. Berton, N., Brachet, M., Thissandier, F., Le Bideau, J., Gentile, P., ... , Sadki, S. (2014). Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 41, 31-34. doi:10.1016/j.elecom.2014.01.010.
65. Thissandier, F., Gentile, P., Brousse, T., Bidan, G., Sadki, S. (2014). Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees? *Journal of Power Sources*, 269, 740-746. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.06.
66. Thissandier, F., Le Comte, A., Crosnier, O., Gentile, P., Bidan, G., ... , Sadki, S. (2012). Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications. *Electrochemistry Communications*, 25, 109-111. doi:10.1016/j.elecom.2012.09.019.
67. Gardner, D. S., Holzwarth, C. W., Liu, Y., Clendenning, S. B., Jin, W., Moon, B.-K., ..., Gustafson, J. L. (2016). Integrated on-chip energy storage using passivated nanoporous-silicon electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 25, 68-79. doi:10.1016/j.nanoen.2016.04.016.
68. Sugimoto, W. (2014). *Ruthenium Oxides as Supercapacitor Electrodes*. In: Kreysa, G., Ota, Ki., Savinell, R.F. (eds) *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. Springer, New York, NY. doi:10.1007/978-1-4419-6996-5_511.
69. Zheng, J. P. (1995). Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(8), 2699. doi:10.1149/1.2050077.

70. Rodriguez-Romero, J.; Ruiz de Larramendi, I.; Goikolea, E. (2022). Nanostructured Manganese Dioxide for Hybrid Supercapacitor Electrodes. *Batteries*, 8(12), 263. doi:10.3390/batteries8120263.
71. Brousse, T., Toupin, M., Dugas, R., Athouël, L., Crosnier, O., Bélanger, D. (2006). Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12), A2171. doi:10.1149/1.2352197.
72. Lee, H. Y., Goodenough, J. B. (1999). Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry*, 144(1), 220-223. doi:10.1006/jssc.1998.8128.
73. Chervin, C. N., Lubers, A. M., Long, J. W., Rolison, D. R. (2010). Effect of temperature and atmosphere on the conductivity and electrochemical capacitance of single-unit-thick ruthenium dioxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644(2), 155. doi:10.1016/j.jelechem.2010.01.002.
74. Hu, G., Tang, C., Li, C., Li, H., Wang, Y., Gong, H. (2011). The Sol-Gel-Derived Nickel-Cobalt Oxides with High Supercapacitor Performances. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6), A695. doi:10.1149/1.3574021.
75. Yu, L., Zhang, G., Yuan, C., Lou, X. W. (David). (2013). Hierarchical NiCo₂O₄ @ MnO₂ core-shell heterostructured nanowire arrays on Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes. *Chemical Communications*, 49(2), 137-139. doi:10.1039/c2cc37117k.
76. Tang, Y., Chen, T., Yu, S., Qiao, Y., Mu, S., ... , Gao, F. (2015). A highly electronic conductive cobalt nickel sulphide dendrite/quasi-spherical nanocomposite for a supercapacitor electrode with ultrahigh areal specific capacitance. *Journal of Power Sources*, 295, 314-322. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.07.035.
77. Patil, S. S., Bhat, T. S., Teli, A. M., Beknalkar, S. A., Dhavale, S. B., ... , Patil, P. S. (2020). Hybrid Solid State Supercapacitors (HSSC's) for High

- Energy & Power Density: An Overview. *Engineered Science*, 12, 38-51. doi:10.30919/es8d1.
78. Arruda, T.M., Heon, M., Presser, V., Hillesheim, P.C., Dai, S., ... , Balke, N. (2013). In situ tracking of the nanoscale expansion of porous carbon electrodes. *Energy & Environmental Science*, 6(1), 225-231. doi:10.1039/C2EE23707E.
79. Kunz, W., Henle, J., Ninham, B. W. (2004). "Zur Lehre von der Wirkung der Salze" (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9(1-2), 19-37. doi:10.1016/j.cocis.2004.05.005.
80. Gregory, K. P., Elliott, G. R., Robertson, H., Kumar, A., Wanless, E. J., ..., Page, A. J. (2022). Understanding specific ion effects and the Hofmeister series. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(21), 12682-12718. doi:[10.1039/D2CP00847E](https://doi.org/10.1039/D2CP00847E).
81. Wu, H., Wang, X., Jiang, L., Wu, C., Zhao, Q., Liu, X., Hu, B., Yi, L. (2013). The effects of electrolyte on the supercapacitive performance of activated calcium carbide-derived carbon. *Journal of Power Sources*, 226, 202-209. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.014.
82. Hantel, M. M., Presser, V., Kötz, R., Gogotsi, Y. (2011). In situ electrochemical dilatometry of carbide-derived carbons. *Electrochemistry Communications*, 13(11), 1221-1224. doi:10.1016/j.elecom.2011.08.039
83. Richey, F. W., Dyatkin, B., Gogotsi, Y., Elabd, Y. A. (2013). Ion Dynamics in Porous Carbon Electrodes in Supercapacitors Using in Situ Infrared Spectroelectrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 135(34), 12818-12826. doi:10.1021/ja406120e
84. Feng, X. (2015). *Nanocarbon for Advanced Energy Storage*. Germany: Wiley-VCH.
85. Speranza, G. (2019). The Role of Functionalization in the Applications of Carbon Materials: An Overview. *Journal of Carbon Research*, 5(4), 84. doi:10.3390/c5040084.

86. Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. (2006). *Activated carbon*. Oxford: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4.
87. Tascón, J. M. D. (2012). *Novel carbon adsorbents*. Amsterdam: Elsevier.
88. Casanova, A., Raymundo-Piñero, E., Ania, Conchi O., Gomis-Berenguer, A. (2022). *Synthetic strategies for the preparation of nanoporous carbons*. CRC Press, Taylor Francis Eds., In press, “Advanced materials for energy production, conversion and storage”. doi:10.1201/9781003318859-4.
89. Parra, J. B., Pis, J. J., De Sousa, J. C., Pajares, J. A., Bansal, R. C. (1996). Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons. *Carbon*, 34(6), 783-787. doi:10.1016/0008-6223(96)00030-9.
90. Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1-3), 15-25. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.04.007.
91. Mestre, A. S., Carvalho, A. P. (2018). *Nanoporous Carbon Synthesis: An Old Story with Exciting New Chapters*. Porosity – Process, Technologies and Applications. doi:10.5772/intechopen.72476.
92. Dinjus, E., Kruse, A., Tröger, N. (2011). Hydrothermale Karbonisierung: 1. Einfluss des Lignins in Lignocellulosen. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(10), 1734-1741. doi:10.1002/cite.201100092.
93. Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789-805. doi:10.1016/j.cej.2015.08.014.
94. Chuenchom, L., Kraehnert, R., Smarsly, B. M. (2012). Recent progress in soft-templating of porous carbon materials. *Soft Matter*, 8(42), 10801. doi:10.1039/c2sm07448f.
95. Ryoo, R., Joo, S. H., & Jun, S. (1999). Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *The*

- Journal of Physical Chemistry B*, 103(37), 7743-7746. doi:10.1021/jp991673a.
96. Rojas-Cervantes, M. L. (2014). Some strategies to lower the production cost of carbon gels. *Journal of Materials Science*, 50(3), 1017-1040. doi:10.1007/s10853-014-8617-1.
97. Balan, L., Fernández de Córdoba, M. C., Zaier, M., & Ania, C. O. (2017). A green and fast approach to nanoporous carbons with tuned porosity: UV-assisted condensation of organic compounds at room temperature. *Carbon*, 116, 264-274. doi:10.1016/j.carbon.2017.01.088.
98. Ferrero, G. A., Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2015). Mesoporous carbons synthesized by direct carbonization of citrate salts for use as high-performance capacitors. *Carbon*, 88, 239-251. doi:10.1016/j.carbon.2015.03.014.
99. Zhang, Z., He, J., Tang, X., Wang, Y., Yang, B., Wang K. et al. (2019). Supercapacitors based on a nitrogen doped hierarchical porous carbon fabricated by self-activation of biomass: excellent rate capability and cycle stability, *Carbon Letters* 29, 585-594. doi:10.1007/s42823-019-00057-5.
100. Sun, K., Leng, C., Jiang, J., Bu, Q., Lin, G., Lu, X., & Zhu, G. (2017). Microporous activated carbons from coconut shells produced by self-activation using the pyrolysis gases produced from them, that have an excellent electric double layer performance. *New Carbon Materials*, 32(5), 451-459. doi:10.1016/s1872-5805(17)60134-3.
101. Yao, Y., Zhang, Q., Liu, P., Yu, L., Huang, L., Zeng, S.-Z., ..., Zou, J. (2018). Facile synthesis of high-surface-area nanoporous carbon from biomass resources and its application in supercapacitors. *RSC Advances*, 8(4), 1857-1865. doi:10.1039/c7ra12525a.
102. He, J., Zhang, D., Han, M., Liu, X., Zhang, X., Wang, Y., ..., Wang, Y. (2019). One-step large-scale fabrication of nitrogen doped microporous carbon by self-activation of biomass for supercapacitors application. *Journal of Energy Storage*, 21, 94-104. doi:10.1016/j.est.2018.11.015

103. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10). doi:10.1515/pac-2014-1117.
104. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Elsevier Science.
105. NOVA operating manual, «Quantachrome Instruments», 2010.
106. Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380. doi:10.1021/ja01145a126.
107. Ravikovitch, P. I., Haller, G. L., & Neimark, A. V. (1998). Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 203-226. doi:10.1016/s0001-8686(98)00047-5.
108. Avnir, D. (1989). *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*. New York: J. Wiley & Sons.
109. Neimark, A. V. (1990). Calculating Surface Fractal Dimensions of Adsorbents. *Adsorption Science & Technology*, 7(4), 210-219. doi:10.1177/026361749000700402
110. Shah, F. A., Ruscsák, K., & Palmquist, A. (2019). 50 years of scanning electron microscopy of bone – a comprehensive overview of the important discoveries made and insights gained into bone material properties in health, disease, and taphonomy. *Bone Research*, 7(1). doi:10.1038/s41413-019-0053-z.
111. Schematic diagram of Scanning Electron Microscope. <https://anapath.ch/electron-microscopy-2>.
112. Stuart, B. H. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons, Ltd. doi:10.1002/9780470060520.

113. Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A., & Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11), 1276-1290. doi:10.1039/b613962k.
114. Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 47-57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
115. Welborn, S. S., Detsi, E. (2020). Small-Angle X-Ray Scattering of Nanoporous Metals. *Nanoscale Horizons*, 5(1), 12-24. doi:10.1039/c9nh00347a.
116. Janosi, A. (1993). The exponential distribution in small angle X-ray scattering. Theory and practice. *Monatshefte Fur Chemie Chemical Monthly*, 124(8-9), 815-826. doi:10.1007/bf00816404.
117. Abdullah, M. H., & Yusoff, A. N. (1996). Complex impedance and dielectric properties of an MgZn ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 233(1-2), 129-135. doi:10.1016/0925-8388(96)80044-2.
118. Nikolic, M. V., Sekulic, D. L., Vasiljevic, Z. Z., Lukovic, M. D., Pavlovic, V. B., Aleksic, O. S. (2016). Dielectric properties, complex impedance and electrical conductivity of Fe₂TiO₅ nanopowder compacts and bulk samples at elevated temperatures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(6), 4796-4806. doi:10.1007/s10854-016-6125-6.
119. Kötzt, R., Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2483-2498. doi:10.1016/s0013-4686(00)00354-6.
120. Itoi, H., Nishihara, H., Kogure, T., Kyotani, T. (2011). Three-Dimensionally Arrayed and Mutually Connected 1.2-nm Nanopores for High-Performance Electric Double Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 133(5), 1165-1167. doi:10.1021/ja108315p.
121. Atebamba, J.-M., Moskon, J., Pejovnik, S., & Gaberscek, M. (2010). On the Interpretation of Measured Impedance Spectra of Insertion Cathodes for

- Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(11), A1218. doi:10.1149/1.3489353.
122. Yuan, X. Z.; Song, C.; Wang, H.; Zhang, J. (2010). *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*. London: Springer-Verlag.
123. Wang, Q., Yan, J., Wang, Y., Wei, T., Zhang, M., Jing, X., & Fan, Z. (2014). Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 67, 119-127. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.070.
124. Inal, I. I. G., Holmes, S. M., Banford, A., & Aktas, Z. (2015). The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied Surface Science*, 357, 696-703. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.067.
125. Mei, B.-A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., & Pilon, L. (2017). Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 194-206. doi:10.1021/acs.jpcc.7b10582.
126. Yang, I., Kim, S.-G., Kwon, S. H., Kim, M.-S., Jung, J. C. (2017). Relationships between pore size and charge transfer resistance of carbon aerogels for organic electric double-layer capacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 223, 21-30. doi:10.1016/j.electacta.2016.11.177.
127. Coromina, H. M., Adeniran, B., Mokaya, R., Walsh, D. A. (2016). Bridging the performance gap between electric double-layer capacitors and batteries with high-energy/high-power carbon nanotube-based electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(38), 14586-14594. doi:10.1039/c6ta05686e.
128. Yoo, H. D., Jang, J. H., Ryu, J. H., Park, Y., Oh, S. M. (2014). Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 267, 411-420. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.058.

129. Liu, C.-L., Dong, W.-S., Cao, G.-P., Song, J.-R., Liu, L., & Yang, Y.-S. (2007). Influence of KOH followed by oxidation pretreatment on the electrochemical performance of phenolic based activated carbon fibers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 611(1-2), 225-231. doi:10.1016/j.jelechem.2007.09.003.
130. Portet, C., Yushin, G., & Gogotsi, Y. (2007). Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon*, 45(13), 2511-2518. doi:10.1016/j.carbon.2007.08.024.
131. Lufrano, F., Staiti, P., & Minutoli, M. (2003). Evaluation of nafion based double layer capacitors by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 124(1), 314–320. doi:10.1016/s0378-7753(03)00589-5.
132. Lei, C., Markoulidis, F., Ashitaka, Z., & Lekakou, C. (2013). Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC). *Electrochimica Acta*, 92, 183-187. doi:10.1016/j.electacta.2012.12.092.
133. An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Moon, J.-M., Bae, D. J., Lim, S. C., ... Lee, Y. H. (2001). Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Advanced Functional Materials*, 11(5), 387-392. doi:10.1002/1616-3028(200110)11:5<387::aid-adfm387>3.0.co;2-g.
134. Nian, Y.-R., & Teng, H. (2003). Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 119-127. doi:10.1016/s0022-0728(02)01299-8.
135. Arulepp, M., Permann, L., Leis, J., Perkson, A., Rumma, K., Jänes, A., & Lust, E. (2004). Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor. *Journal of Power Sources*, 133(2), 320-328. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.03.026.

136. Bohlen, O., Kowal, J., & Sauer, D. U. (2007). Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 172(1), 468-475. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.021.
137. Yoon, S., Lee, C. W., & Oh, S. M. (2010). Characterization of equivalent series resistance of electric double-layer capacitor electrodes using transient analysis. *Journal of Power Sources*, 195(13), 4391-4399. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.086.
138. Kaus, M., Kowal, J., & Sauer, D. U. (2010). Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 55(25), 7516-7523. doi:10.1016/j.electacta.2010.01.002.
139. Højgaard Olesen, L., Bazant, M. Z., Bruus, H. (2010). Strongly nonlinear dynamics of electrolytes in large ac voltages. *Physical Review E*, 82(1), 011501. doi:10.1103/physreve.82.011501.
140. Chu, K. T., & Bazant, M. Z. (2006). Nonlinear electrochemical relaxation around conductors. *Physical Review E*, 74(1), 011501. doi:10.1103/physreve.74.011501.
141. Ivanichok, N. Ya., Ivanichok, O. M., Rachiy, B. I., Kolkovskiy, P. I., Budzulyak, I. 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:10.30970/jps.25.3801.
142. Мандзюк, В. І., Нагірна, Н. І., Стрельчук, В. В., Будзуляк, С. І., Будзуляк, І. М., Миронюк, І. Ф., Рачій, Б. І. (2012). Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу, *Фізика і хімія твердого тіла*, 13(1), 94-101.
143. Usui, H., Chiku, M., Yamazaki, S., Kuratani, K., Fukami, K., Tsuchiya, H. (2022). Electrochemical Polarization Part 2: Electrochemical Devices. *Electrochemistry*, 90(10), 102004. doi:10.5796/electrochemistry.22-66086.

144. Yamada, H.; Yoshii, K.; Asahi, M.; Chiku, M.; Kitazumi, Y. (2022). Cyclic Voltammetry Part 2: Surface Adsorption, Electric Double Layer, and Diffusion Layer. *Electrochemistry*, 90(10), 102006.
145. Wang, Y., Alsmeyer, D. C., McCreery, R. L. (1990). Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials*, 2(5), 557-563. doi:10.1021/cm00011a018.
146. Dippel, B., Heintzenberg, J. (1999). Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy. *Journal of Aerosol Science*, 30, S907-S908. doi:10.1016/s0021-8502(99)80464-9.
147. Cuesta, A., Dhamelincourt, P., Laureyns, J., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32(8), 1523-1532. doi:10.1016/0008-6223(94)90148-1.
148. Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences. doi:10.1002/0470011149.
149. Galvez, A., Herlin-Boime, N., Reynaud, C., Clinard, C., Rouzaud, J.-N. (2002). Carbon nanoparticles from laser pyrolysis. *Carbon*, 40(15), 2775-2789. doi:10.1016/s0008-6223(02)00195-1.
150. Ivanichok, N. Ya., Ivanichok, O. M., Kolkovskiy, 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:10.15330/PCSS.23.1.172-178](https://doi.org/10.15330/PCSS.23.1.172-178).
151. Härk, E., Petzold, A., Goerigk, G., Risse, S., Tallo, I., Härmas, R., ... Ballauff, M. (2019). Carbide derived carbons investigated by small angle X-ray scattering: Inner surface and porosity vs. graphitization. *Carbon*, 146, 284-282. doi:10.1016/j.carbon.2019.01.076.
152. Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. doi:10.1351/pac198557040603.

153. Ivanichok, O., Ivanichok, N., Kolkovskiy, 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:10.1109/NAP51885.2021.9568579.
154. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. doi:10.1021/ja01269a023.
155. Pfeifer, P., Wu, Y. J., Cole, M. W., Krim, J. (1989). Multilayer adsorption on a fractally rough surface. *Physical Review Letters*, 62(17), 1997-2000. doi:10.1103/physrevlett.62.1997.
156. Neimark, A. V., Unger, K. K. (1993). Method of Discrimination of Surface Fractality. *Journal of Colloid and Interface Science*, 158(2), 412-419. doi:10.1006/jcis.1993.1273.
157. Groen, J. C., Peffer, L. A., Pérez-Ramírez, J. (2003). Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1-3), 1-17. doi:10.1016/s1387-1811(03)00339-1.
158. Ivanichok, N., Kolkovskiy, P., Ivanichok, O., Rachiy, B., Borchuk, D., ..., Boychuk, V. (2023). Fractal characteristics of porous carbon materials obtained from walnut shells. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 31(9), 828-832. doi:10.1080/1536383X.2023.2211696.
159. Ostafiychuk, B. K., Ivanichok, N. Y., Sklepova, S.-V., Ivanichok, O. M., Kotsyubynsky, V. O., ..., 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:10.1016/j.matpr.2022.01.486.
160. Tzeng, S.-S. (2006). Catalytic graphitization of electroless Ni–P coated PAN-based carbon fibers. *Carbon*, 44(10), 1986-1993. doi:10.1016/j.carbon.2006.01.024.

161. Zhou, Z., Liu, T., Khan, A. U., & Liu, G. (2020). Controlling the physical and electrochemical properties of block copolymer-based porous carbon fibers by pyrolysis temperature. *Molecular Systems Design & Engineering*, 5(1), 153-165. doi:10.1039/C9ME00066F.
162. Wang, Z., Cheng, Y., Qi, Y., Wang, R., Wang, L., Jiang, J. (2019). Experimental study of pore structure and fractal characteristics of pulverized intact coal and tectonic coal by low temperature nitrogen adsorption. *Powder Technology*, 350, 15-25. doi:10.1016/j.powtec.2019.03.030.
163. Григорчак, І. І., Понеділок, Г. В. (2011) *Імпедансна спектроскопія*. Львів: Видавництво Львівської політехніки.
164. Tamboli, S. H., Kim, B. S., Choi, G., Lee, H., Lee, D., ..., Cho, H. H. (2014). Post-heating effects on the physical and electrochemical capacitive properties of reduced graphene oxide paper. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(14), 5077. doi:10.1039/c4ta00209a.
165. Qiu, C., Jiang, L., Gao, Y., Sheng, L. (2023). Effects of oxygen-containing functional groups on carbon materials in supercapacitors: A review. *Materials & Design*, 230, 111952. doi:10.1016/j.matdes.2023.111952.
166. Ivanichok, N. Ya., Ivanichok, O. M., Budzulyak, I. M., Kolkovskyi, P. I., Rachiy, B.I., ... , Soltys, A.M. (2024). Investigation of the effect of carbonization temperature of plant biomass on the electrochemical properties of carbon material. *Physics and Chemistry of Solid State*, 25(1), 57-64. doi:10.15330/pcss.25.1.57-64.
167. Kurzweil, P. (December 2004). *Impedance Spectroscopy – a powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources*. Proceedings: The 12-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida (USA).
168. Ardizzone, S., Fregonara, G., Trasatti, S. (1990). Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 35(1), 263-267. doi:10.1016/0013-4686(90)85068-x.

169. Tõnurist, K., Vaas, I., Thomberg, T., Jänes, A., Kurig, H., Romann, T., Lust, E. (2014). Application of multistep electrospinning method for preparation of electrical double-layer capacitor half-cells. *Electrochimica Acta*, 119, 72-77. doi:10.1016/j.electacta.2013.11.155.
170. Li, J., Zhao, X. D. (2012). Preparation and Electrochemical Characterization of an Activated Carbon Material of High Surface Area for Supercapacitor. *Advanced Materials Research*, 463-464, 410-414. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.463-464.410.
171. Mandzyuk, V. I., Mironyuk, I. F., Ivanichok, N. Ya., Rachiy, B.I. (2021). Impedance spectroscopy of capacitor systems based on saccharide-derived porous carbon materials. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22(4), 711-716 doi:10.15330/pcss.22.4.711-716.
172. Jing, L, Xiao Dong, Z. (2012). Preparation and Electrochemical Characterization of an Activated Carbon Material of High Surface Area for Supercapacitor. *Advanced Materials Research*, 463-464, 410-414. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.463-464.410.
173. Fletcher, S. (1992). An electrical model circuit that reproduces the behaviour of conducting polymer electrodes in electrolyte solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 337(1-2), 127-145. doi:10.1016/0022-0728(92)80533-a.
174. Ivanichok, N. Ya., Kolkovskiy, P. I., Soltys, A. M., Boychuk, V. M., Mandzyuk, V. I., Yablon, L. S., Rachiy, B. I. (2023). The effect of orthophosphoric acid on energy-intensive parameters of porous carbon electrode materials. *Physics and Chemistry of Solid State*, 24(1), 34-45. doi:10.15330/pcss.24.1.34-45.
175. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484-7539. doi:10.1039/c5cs00303b

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, 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: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: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: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: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: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.