

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Лісовська Світлана Андріївна

УДК:538.971+541.13+544.636

ДИСЕРТАЦІЯ
СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ

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

_____ С.А. Лісовська

Науковий керівник: Ільницький Роман Васильович, доктор фізико-
математичних наук, професор

Івано-Франківськ – 2025

АНОТАЦІЯ

Лісовська С.А. Структура, морфологія та електрохімічні властивості електродних матеріалів систем накопичення заряду. – 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. – Карпатський національний університет імені Василя Стефаника, Міністерство освіти і науки України, м.Івано-Франківськ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена встановленню оптимальних умов синтезу та активації нанопористих вуглецевих матеріалів з метою створення на їх основі високоефективних електродів електрохімічних конденсаторів; визначенню впливу температури та тривалості активації на адсорбційні властивості, фрактальну розмірність, а також мікро- й мезопористу структуру отриманих вуглецевих матеріалів.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та основні завдання дослідження, визначено наукову новизну й практичну цінність роботи. Розкрито зв'язок дослідження з науковими програмами й темами, наведено об'єкт і предмет дослідження, подано відомості про апробацію та публікації результатів, а також окреслено особистий внесок дисертанта в опубліковані роботи. Подано загальну характеристику дослідження.

Перший розділ містить критичний огляд літературних джерел. В ньому висвітлено загальний стан досліджуваної теми, розглянуті основні види електрохімічних систем накопичення заряду та описано принцип їх роботи. Описано та проаналізовано основні характеристики електрохімічних конденсаторів, що працюють за принципом заряд/розряду подвійного електричного шару. Наведено основні механізми утворення подвійного електричного шару на межі пористий вуглецевий електрод/електроліт та моделі, які описують їх функціонування. Розглянуто різні типи вуглецевих

матеріалів з високою площею поверхні та наведено переваги їх використання при формуванні електродів електрохімічних конденсаторів. Проаналізовані механізми накопичення заряду у нанопористих вуглецевих електродах.

У другому розділі дисертаційної роботи представлено узагальнені відомості щодо синтезу, активації та дослідження пористих вуглецевих матеріалів. Висвітлено їх класифікацію залежно від способу одержання, морфологічних характеристик та функціональних груп поверхні, які визначають адсорбційні та електрохімічні. Показано, що вибір вихідної сировини та методу активації істотно впливає на формування питомої поверхні, пористої структури й електропровідності вуглецевих матеріалів. Детально проаналізовано фізичні методи активації, що ґрунтуються на термообробці в середовищі газів-активаторів, та хімічні методи активації із застосуванням реагентів (зокрема гідроксиду калію), які дозволяють досягти високих значень питомої поверхні та розвиненої мікро- і мезопористості.

Наведено характеристику сучасних експериментальних методів, застосованих для дослідження структури, поверхневого стану та електрохімічних властивостей вуглецевих матеріалів. Обґрунтовано мету та доцільність використання кожного з них, викладено принципи функціонування та узагальнено дані щодо лабораторного обладнання, що забезпечує їх реалізацію. Зокрема, метод низькотемпературної адсорбційної порометрії застосовано для визначення питомої поверхні, розподілу та об'єму пор; скануючу електронну мікроскопію – для візуалізації морфології поверхні з високою роздільною здатністю; спектроскопію комбінаційного розсіювання світла (Раман-спектроскопію) – для встановлення структурних модифікацій та дефектності вуглецевого каркаса; малокутове рентгенівське розсіювання – для оцінки параметрів у нано- та мезомасштабі; рентгенофлуоресцентний аналіз – для визначення елементного складу та домішкових фаз. З метою визначення електрохімічних характеристик використано методи імпедансної спектроскопії, гальваностатичного та потенціодинамічного циклювання. Імпедансна спектроскопія надала можливість встановити значення

внутрішнього опору, електропровідність та швидкість перенесення заряду, тоді як методи заряд-розрядного та вольтамперного аналізу дозволили оцінити процеси накопичення енергії та визначити питомі ємнісні характеристики досліджуваних матеріалів. Отримані результати створюють підґрунтя для формування висновків щодо оптимальних умов синтезу й активації вуглецевих матеріалів та доцільності їх використання як електродів суперконденсаторів.

У третьому розділі проведено комплексний аналіз пористої структури вуглецевих матеріалів та показано ефективність застосування термохімічної активації для формування ієрархічної системи пор. Отримані вуглецеві матеріали характеризуються високою площею поверхні $700 \text{ м}^2/\text{г}$ та загальним об'ємом пор $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. В отриманих матеріалах основний внесок у питому площу поверхні та об'єм роблять мікропори розміром $0,65\text{-}1,25 \text{ нм}$, а мезопори діаметром $2\text{-}5 \text{ нм}$ забезпечують ефективний доступ до них. Внаслідок зміни температури та часу термічної активації отримано три серії вуглецевих матеріалів. Визначено, що всі термічно активовані вуглецеві матеріали мають мезопористу структуру з розміром пор близько $2\text{-}3 \text{ нм}$. Для матеріалів активованих при 400°C , характерне поступове збільшення питомої площі поверхні та об'єму пор до певного критичного часу активації близько 120 хв . Зростання площі поверхні до $940 \text{ м}^2/\text{г}$ відбувається переважно за рахунок розвитку мікропор, тоді як мезопори формуються поступово і забезпечують близько $70\text{-}95 \%$ від загального об'єму пор, що вказує на помірно мезопористу структуру при збереженні значної частки мікропор. Матеріали активовані при 450°C , характеризуються активнішим перерозподілом пор у діапазоні $0,65\text{-}2,25 \text{ нм}$. На початку переважають мікропори ($0,65\text{-}1,25 \text{ нм}$), однак із подовженням часу активації відбувається розширення та злиття мікропор, що сприяє зростанню частки мезопор. Площа поверхні при цьому залишається високою (понад $800 \text{ м}^2/\text{г}$), а питома частка мезопор у загальному об'ємі сягає $70\text{-}85 \%$. У серії активованій при 500°C зі зростанням часу активації спостерігається активний розвиток ультрамікропор і мікропор ($0,65\text{-}1,25 \text{ нм}$),

що відображається у різкому зростанні площі поверхні, а подальше подовження часу активації супроводжується формуванням розвиненої системи мезопор (> 2 нм).

Встановлено, що фрактальна розмірність вихідного зразка становить $D=2,19$, вказуючи на помірну шорсткість поверхні. На початкових етапах активації (час до 90 хв.) значення D зростає до 2,466, що свідчить про розвиток мікропористої структури та підвищення нерівномірності поверхні через утворення нових пор. При подальшій активації (120-240 хв.) D знижується до 1,812, що вказує на консолідацію структури, злиття пор і вирівнювання поверхні. На основі аналізу кривих, отриманих методом SAXS визначено радіуси гірації вуглецевих матеріалів, які варіюються в межах від ~ 2.7 до ~ 3.5 нм. Показано, що максимальне значення радіуса гірації ($R_g = 3,53$ нм) відповідає часу термічної обробки 150 хв. та свідчить про формування максимально розвинутої мезопористої структури.

У четвертому розділі показано, що термічна активація впливає на ступінь графітизації, дефектність і розмір графітових доменів у активованих вуглецевих матеріалах. Для всіх температурних режимів зі збільшенням часу активації до 120 хв. відбувається зростання графітизації. Подальший час активації НВМ призводить до зростання дефектності через структурну деградацію.

Встановлено, що тип струмопровідної добавки суттєво впливає на ефективність роботи електрохімічних конденсаторів та абсолютне значення питомої ємності матеріалу електрода. Ацетиленова сажа виділяється як найкращий вибір для композиту з вуглецевим матеріалом, забезпечуючи найвищу питому ємність (~ 100 - 120 Ф/г) та високу розрядну потужність.

Дослідження впливу температури та часу термічної активації на ємнісні характеристики конденсаторних систем показало, що контрольоване регулювання цих параметрів дозволяє цілеспрямовано змінювати електрохімічні властивості матеріалів. Максимальним значенням питомої ємності 135-145 Ф/г при низьких робочих струмах характеризуються всі

матеріали термічно активовані протягом 30-60 хв. Матеріали з об'ємом мезопор 85-95% характеризуються максимальною питомою електроємністю при високих розрядних струмах. В даних матеріалах питома ємність забезпечується переважно ємністю подвійного електричного шару, а зміна електроємності для досліджуваного діапазону робочих струмів зменшується не більше ніж на 15%. Оптимальні умови термообробки забезпечують формування ієрархічної структури з високою питомою поверхнею і доступними порами, що сприяє підвищенню питомої ємності та покращенню кінетики заряду/розряду суперконденсаторів.

Ключові слова: активований вуглецевий матеріал, пориста структура, наноматеріали, композитні матеріали, адсорбційні властивості, розподіл пор за розмірами, електропровідність, X-променевий дифракційний аналіз, суперконденсатори, імпедансна спектроскопія, гальваностатичний аналіз, вольтамперометрія, питома ємність.

SUMMARY

Lisovska S.A. Structure, morphology and electrochemical properties of electrode materials of charge storage systems. – 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 Carpathian National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2025.

The dissertation is devoted to establishing the optimal conditions for the synthesis and activation of nanoporous carbon materials with the aim of creating highly efficient electrodes for electrochemical capacitors based on them; determining the influence of activation temperature and duration on the adsorption properties, fractal dimensionality, as well as the micro- and mesoporous structure of the obtained carbon materials.

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic, formulates the purpose and main objectives of the research, and defines the scientific novelty and practical value of the work. The connection of the research with scientific programs and topics is revealed, the object and subject of the study are specified, information is provided on the approbation and publications of the results, as well as the personal contribution of the author to the published works is outlined. A general description of the research is presented.

The first chapter contains a critical review of literary sources. It highlights the general state of research on the topic, examines the main types of electrochemical charge storage systems, and describes the principle of their operation. The main characteristics of electrochemical capacitors operating on the principle of double-layer charge/discharge are described and analyzed. The basic mechanisms of double electric layer formation at the porous carbon electrode/electrolyte interface and the models that describe their functioning are presented. Various types of carbon materials with high surface area are considered, and the advantages of their use in forming the electrodes of electrochemical capacitors are provided. The mechanisms of charge accumulation in nanoporous carbon electrodes are analyzed.

The second chapter of the dissertation presents generalized information on the synthesis, activation, and study of porous carbon materials. Their classification is highlighted depending on the method of production, morphological characteristics, and surface functional groups, which determine adsorption and electrochemical properties. It is shown that the choice of raw material and activation method significantly influences the formation of specific surface area, porous structure, and electrical conductivity of carbon materials. Physical activation methods based on heat treatment in an activating gas atmosphere and chemical activation methods using reagents (in particular, potassium hydroxide), which allow achieving high values of specific surface area and well-developed micro- and mesoporosity, are analyzed in detail.

A description is provided of modern experimental methods applied to study the structure, surface state, and electrochemical properties of carbon materials. The

purpose and relevance of using each method are substantiated, their operating principles are outlined, and data on laboratory equipment ensuring their implementation are summarized. In particular, the low-temperature adsorption porosimetry method was applied to determine the specific surface area, pore distribution, and pore volume; scanning electron microscopy – to visualize surface morphology with high resolution; Raman spectroscopy – to establish structural modifications and defects of the carbon framework; small-angle X-ray scattering – to assess parameters at the nano- and mesoscale; and X-ray fluorescence analysis – to determine the elemental composition and impurity phases. To determine electrochemical characteristics, methods of impedance spectroscopy, galvanostatic, and potentiodynamic cycling were employed. Impedance spectroscopy made it possible to establish internal resistance values, electrical conductivity, and charge transfer rate, while charge–discharge and voltammetric analysis methods enabled the assessment of energy storage processes and the determination of the specific capacitance characteristics of the studied materials. The obtained results form the basis for drawing conclusions about the optimal conditions for the synthesis and activation of carbon materials and the feasibility of their use as electrodes for supercapacitors.

In the third chapter, a comprehensive analysis of the porous structure of carbon materials is carried out, and the efficiency of using thermochemical activation to form a hierarchical pore system is demonstrated. The obtained carbon materials are characterized by a high surface area of 700 m²/g and a total pore volume of 0.7 cm³/g. In the obtained materials, micropores sized 0.65–1.25 nm make the main contribution to the specific surface area and pore volume, while mesopores with diameters of 2–5 nm provide effective access to them. As a result of changing the temperature and duration of thermal activation, three series of carbon materials were obtained. It was determined that all thermally activated carbon materials have a mesoporous structure with pore sizes of about 2–3 nm. For the materials activated at 400 °C, a gradual increase in specific surface area and pore volume is observed up to a certain critical activation time of about 120 minutes. The increase in surface

area up to 940 m²/g occurs mainly due to the development of micropores, while mesopores form gradually and account for about 70–95% of the total pore volume, indicating a moderately mesoporous structure while retaining a significant fraction of micropores. Materials activated at 450 °C are characterized by a more active redistribution of pores in the range of 0.65–2.25 nm. Initially, micropores (0.65–1.25 nm) dominate, but with increasing activation time, micropores expand and merge, contributing to a rise in the share of mesopores. At the same time, the surface area remains high (over 800 m²/g), and the specific fraction of mesopores in the total volume reaches 70–85%. In the series activated at 500 °C, with increasing activation time, an active development of ultramicropores and micropores (0.65–1.25 nm) is observed, reflected in a sharp increase in surface area, while further extension of activation time is accompanied by the formation of a developed mesopore system (> 2 nm).

It was established that the fractal dimensionality of the initial sample is $D = 2.19$, indicating moderate surface roughness. At the initial stages of activation (time up to 90 min), the value of D increases to 2.466, which indicates the development of a microporous structure and increased surface irregularity due to the formation of new pores. With further activation (120–240 min), D decreases to 1.812, pointing to structure consolidation, pore merging, and surface smoothing. Based on the analysis of curves obtained by the SAXS method, the radii of gyration of carbon materials were determined, ranging from ~ 2.7 to ~ 3.5 nm. It was shown that the maximum gyration radius ($R_g = 3.53$ nm) corresponds to a thermal treatment time of 150 min and indicates the formation of a maximally developed mesoporous structure.

In the fourth chapter, it is shown that thermal activation affects the degree of graphitization, defectiveness, and the size of graphite domains in activated carbon materials. For all temperature regimes, with an increase in activation time up to 120 min, graphitization increases. Further activation time of the carbon materials leads to increased defectiveness due to structural degradation.

It was established that the type of conductive additive significantly affects the efficiency of electrochemical capacitors and the absolute value of the electrode

material's specific capacitance. Acetylene black stands out as the best choice for a composite with carbon material, providing the highest specific capacitance (~100–120 F/g) and high discharge power.

The study of the influence of temperature and thermal activation time on the capacitive characteristics of capacitor systems showed that controlled adjustment of these parameters allows for targeted modification of the electrochemical properties of materials. The maximum specific capacitance values of 135–145 F/g at low operating currents are characteristic of all materials thermally activated for 30–60 minutes. Materials with a mesopore volume of 85–95% are characterized by the highest specific capacitance at high discharge currents. In these materials, the specific capacitance is mainly provided by the double electric layer capacitance, and the change in capacitance across the studied range of operating currents decreases by no more than 15%. Optimal heat treatment conditions ensure the formation of a hierarchical structure with high specific surface area and accessible pores, which contributes to an increase in specific capacitance and improvement of the charge/discharge kinetics of supercapacitors.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:

1. Ivanichok N., Budzuliak I., Moiseienko M., Lisovskiy R., Rachii B., Gamarnyk A., Turovska L. and Lisovska S. Electrochemical properties of nanoporous carbon materials obtained from raw materials of plant origin (hemp shives). *Physics and Chemistry of Solid State*, 2020, 21(1), 35-42.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.35-42>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85084437875?inward=>

2. Lisovska S., Ilnytsky R., Lisovsky R., Ivanichok N., Bandura Kh., Rachiy B. Structural and sorption properties of nanoporous carbon materials obtained from walnut shells. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2023, 24(2), 348-353.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.348-353>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85167686717?inward=>

3. Lisovska S., Ivanichok N., Klymkovych S., Lisovsky R., Merena R., Lysiv T., Mandzyuk V., Rachiy B. Structural and Morphological Properties of Nanoporous Carbon Materials Obtained from Biomass. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2025, 17(1), 01025(6pp).

DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.17\(1\).01025](https://doi.org/10.21272/jnep.17(1).01025)

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/86000777988?inward=>

4. Budzulyak I., Yablon L., Budzulyak I., Kotsyubynsky A., Lisovska S., Ivanichok N. Laser modification of electrode carbon material, doped with erbium and chrome. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2025, 33(8), 829-832.

DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2025.2464194>

URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105011815536?inward=>

Публікації в збірках наукових конференцій:

5. Лісовська С.А., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П. Електрохімічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів, отриманих із костри коноплі. *Лашкарьовські читання – 2021: тез доп. конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнар. участю, м. Київ, 5-7 квітня 2021 р. / Інст. фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, Київ, 2021. С. 21-22.*

URL: <https://drive.google.com/file/d/13RO-UyYfF7GKl-Rk6puz3kngzYEkUDF2/view>

6. Лісовська С.А., Ільницький Р.В., Рачій Б.І., Лісовський Р.П. Синтез та сорбційні властивості нанопористого вуглецю з рослинної сировини

(шкаралупи горіха). *Нанотехнології і наноматеріали у фармації та медицині*: матеріали V всеукраїнської наук.-практ. інтернет-конф. з міжнар. Участю, м. Харків, 23 квітня 2021 р. / НФаУ, Харків, 2021. С. 47.

URL: <https://inorgchem.nuph.edu.ua/wp-content/uploads/2021/05/nano-2021-book.pdf>

7. Лісовська С.А., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П. Сорбційні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих із сировини рослинного походження (шкаралупи горіха). ЕВРИКА-2022: матеріали Міжнар. конф. студ. і молодих наук. з теоретичної та експериментальної фізики, м. Львів, 18-20 жовтня 2022 р. / Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів, 2022, С. 14.

URL: <https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2022/files/Heureka2022.pdf>

8. Lisovska S., Lysiv T., Ivanichok N., Ilnytskyi R., Soltys A., Rachiy B. Preparation And Sorption Properties Of Nanoporous Carbon. Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи: матеріали VIII Міжнар. наук.-практ. конф. м. Луцьк, 18-19 жовтня 2024 р. / Луцький нац. техн. ун-т, Луцьк, 2024.

URL: https://drive.google.com/file/d/1Vb5l3wdr-ZPvTvxiBzYdQxY4C_V5Autq/view

9. Lisovska S., Borchuk D., Lysiv T., Bedriy T., Ivanichok N., Rachiy B. Study of the porous structure of carbon materials. HEUREKA-2025: intern. stud. and young sci. conf. in theoretical and experimental phys., Lviv, May 13-15, 2025 / Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів, 2025, С. 5.

URL: <https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2025/files/Heureka2025.pdf>

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ	22
1.1 Основні принципи роботи ЕК.....	25
1.2. Основні характеристики електрохімічних конденсаторів з подвійним електричним шаром	27
1.3. Моделі подвійного електричного шару на основі 2D пористих електродів.....	29
1.4. Вуглецеві матеріали з високою площею поверхні для електродів електрохімічних конденсаторів	33
1.5. Механізми накопичення заряду у НВМ	38
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ АНАЛІЗУ СТРУКТУРИ, СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	44
2.1. Методи отримання та активації пористого вуглецевого матеріалу.....	44
2.2. Отримання нанопористого вуглецевого матеріалу шляхом активації гідроксидом калію.....	47
2.3. Використання адсорбції азоту для дослідження пористої структури активованих вуглецевих матеріалів	52
2.4. Застосування малокутового Х-променевого розсіювання та флуоресцентного аналізу для дослідження пористої структури активованих вуглецевих матеріалів.....	63
2.5. Особливості методу Раман-спектроскопії для дослідження активованих вуглецевих матеріалів.....	67
2.6. Основи методів електрохімічних досліджень.....	71

РОЗДІЛ 3. ОТРИМАННЯ І ПОРИСТА СТРУКТУРА ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ	78
3.1. Синтез та адсорбційні властивості хімічно активованих пористих вуглецевих матеріалів.....	78
3.2. Залежність пористої структури вуглецевих матеріалів від температури та часу термічної активації	84
3.3. Фрактальна розмірність поверхні термічно активованих пористих вуглецевих матеріалів.....	100
3.4. Моделювання пористої структури НВМ.....	104
РОЗДІЛ 4. ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СИСТЕМ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ	114
4.1. Аналіз структурних змін пористих вуглецевих матеріалів методом раманівської спектроскопії	114
4.2. Електрохімічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів із різними струмопровідними добавками.....	124
4.3. Вплив режимів термічної активації на електрохімічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів.....	141
ВИСНОВКИ.....	158
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	162
ДОДАТКИ.....	186

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

СК – суперконденсатори

ЕК – електрохімічний конденсатор

ПЕШ – подвійний електричний шар

ВМ – вуглецевий матеріал

ПВМ – пористий вуглецевий матеріал

АВМ – активований вуглецевий матеріал

ВНТ – вуглецеві нанотрубки

ЦВА – циклічна вольтамперометрія

ЕПСК – екзодральний електричний подвійний сферичний конденсатор

ЕПЦК – екзодральний електричний подвійний циліндричний конденсатор

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

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

DFT – теорія функціоналу густини

KPC – комбінаційне розсіювання світла

SAXS – малокутове X-променеве розсіювання

ГЗР – гальваностатичний заряд розряд

EIS – електрохімічна імпедансна спектроскопія

ERS – еквівалентний послідовний опір

EEC – еквівалентна електрична схема

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний розвиток науки і техніки нерозривно пов'язаний із потребою створення високоефективних, надійних і довговічних джерел живлення. Стрімке зростання попиту на портативні електронні пристрої, електромобілі, автономні енергетичні системи та відновлювані джерела енергії обумовлює інтенсивний розвиток технологій зберігання енергії. У цьому контексті ключову роль відіграють системи накопичення заряду, серед яких найбільшу увагу приділяють електрохімічним конденсаторам і акумуляторним батареям. Їхні робочі характеристики безпосередньо визначаються властивостями електродних матеріалів, а саме структурою, морфологією та електрохімічною поведінкою.

Однією з головних тенденцій останніх десятиліть є пошук нових електродних матеріалів із розвиненою питомою поверхнею, контрольованою пористою структурою та високою електропровідністю. Такі матеріали забезпечують швидкі процеси заряду/розряду, значну ємність і тривалий термін служби пристрою. Вивчення впливу структурно-морфологічних характеристик на електрохімічні властивості є важливим кроком для створення електродів нового покоління, які здатні задовольнити потреби сучасного енергоспоживача.

Актуальність теми зумовлюється кількома чинниками. По-перше, енергетичний сектор потребує більш екологічних та ефективних технологій. Традиційні джерела енергії (вугілля, нафта, газ) супроводжуються значними викидами парникових газів і забрудненням довкілля. Тому розвиток систем накопичення заряду, що можуть інтегруватися з відновлюваними джерелами (сонячною та вітровою енергетикою), є одним із глобальних пріоритетів. Водночас якість та ефективність таких систем визначається саме електродними матеріалами, їхнім складом і структурою.

По-друге, сучасні електронні пристрої, що потребують компактних і високопродуктивних джерел живлення, стимулюють пошук матеріалів із

високою питомою ємністю при збереженні стабільності та довговічності. Важливим критерієм у цьому аспекті є здатність матеріалів забезпечувати не лише велику кількість циклів заряду-розряду, але й ефективно функціонувати при різних режимах експлуатації. Саме морфологія та структура матеріалу визначають проникність іонів, швидкість електрохімічних реакцій та загальну стабільність пристрою.

По-третє, актуальність дослідження обумовлена науковою новизною у вивченні закономірностей між мікроструктурою та електрохімічними характеристиками. Сучасні методи синтезу дозволяють модифікувати поверхню, регулювати розподіл пор, контролювати ступінь кристалічності та функціональні групи на поверхні. Проте залишається недостатньо з'ясованим, які саме структурні та морфологічні параметри є визначальними для досягнення оптимального поєднання високої ємності, стабільності та швидкодії. Заповнення цієї прогалини сприятиме створенню матеріалів із прогнозованими характеристиками.

По-четверте, проблема вибору електродних матеріалів є не лише науковою, але й практичною. Сучасна індустрія прагне до зниження собівартості, використання доступної сировини та екологічно безпечних технологій. У цьому контексті вуглецеві матеріали, композити з оксидами металів, провідні полімери та наноструктуровані системи демонструють значний потенціал. Їхнє дослідження у взаємозв'язку «структура – морфологія – властивості» дає можливість оптимізувати технологічні процеси та забезпечити практичне впровадження.

Особливого значення набуває й те, що результати дослідження мають міждисциплінарний характер. Вивчення електродних матеріалів поєднує досягнення фізики твердого тіла, хімії, матеріалознавства, електрохімії та інженерії. Це дозволяє не лише глибше зрозуміти фундаментальні закономірності, але й сформулювати наукову основу для розробки нових пристроїв енергетики.

Нарешті, актуальність теми підкріплюється глобальними викликами сучасності — переходом до «зеленої» енергетики, підвищенням вимог до ефективності електротранспорту та необхідністю розвитку автономних систем живлення. Саме оптимізація структури та морфології електродних матеріалів є тим фактором, який дозволить підвищити їхні електрохімічні характеристики й забезпечити конкурентоспроможність на світовому ринку.

Таким чином, дослідження структури, морфології та електрохімічних властивостей електродних матеріалів систем накопичення заряду є актуальним як із наукової, так і з практичної точки зору. Воно відповідає стратегічним напрямкам розвитку сучасного матеріалознавства та енергетики, спрямоване на створення інноваційних рішень для зберігання енергії та має важливе значення для підвищення енергоефективності, надійності та екологічної безпеки майбутніх технологій.

Метою дисертаційного дослідження полягає у встановленні взаємозв'язків між структурою, морфологією та методами отримання нанопористих вуглецевих матеріалів і їх електрохімічними властивостями для оптимізації систем накопичення заряду.

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

- Проаналізувати сучасні наукові підходи до створення та застосування електродних матеріалів у системах накопичення заряду.
- Дослідити морфологічні, структурні та поверхневі характеристики активованих вуглецевих матеріалів різного походження та способу отримання.
- Встановити залежність адсорбційних властивостей і фрактальної розмірності поверхні вуглецевих матеріалів від умов термічної активації.
- Визначити вплив варіюванні температури й тривалості активації на мікро- та мезопористу структуру вуглецевих матеріалів.
- З'ясувати вплив структурних і морфологічних особливостей вуглецевих матеріалів на їхні електрохімічні характеристики (питому ємність, стабільність, провідність).

- Оцінити вплив струмопровідних добавок та умов відпалу на ємнісні характеристики електродів.
- Встановити оптимальні умови синтезу та активації нанопористих вуглецевих матеріалів для створення високоефективних електродів суперконденсаторів.

Об'єкт дослідження – процес формування пористої структури вуглецевих електродних матеріалів для систем накопичення зарядів.

Предмет дослідження – вплив методів синтезу та режимів активації на структуру, морфологію та електрохімічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів.

Методи дослідження: адсорбційна порометрія, скануюча електронна мікроскопія, комбінаційне розсіювання світла, X-променевий флуоресцентний аналіз, малокутове X-променеве розсіювання, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, методи візуалізації та математичного моделювання експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів:

- комплексно досліджено еволюцію мікро- та мезопористої структури активованих вуглецевих матеріалів з сировини рослинного походження у залежності від температури та тривалості термічної активації;
- встановлено взаємозв'язок між фрактальною розмірністю поверхні та пористою текстурою матеріалів, що визначає їхні адсорбційні та електрохімічні властивості;
- визначено, що регулювання температури й тривалості активації дозволяє керувати співвідношення мікро- та мезопор, формуючи ієрархічну структуру з високою питомою площею поверхні;
- виявлено вплив типу струмопровідної добавки на питомі ємнісні характеристики матеріалу та мінімізацію внутрішнього опору;
- обґрунтовано взаємозв'язок між часом, температурним режимом термічної активації та питомими енергетичними характеристиками отриманими нанопористими вуглецевими матеріалами.

Практичне значення дослідження полягає в тому, що результати можуть бути використані при створенні електродів нового покоління для електрохімічних конденсаторів із підвищеною питомою ємністю та стабільністю. Запропоновані підходи до регулювання пористої структури і морфології вуглецевих матеріалів забезпечують можливість оптимізації їхньої текстури під конкретні задачі енергетики, сорбційних і каталізаторних технологій. Отримані закономірності формування мікро- та мезопор є основою для розробки високоефективних ієрархічних наноструктурованих матеріалів для систем зберігання та перетворення енергії.

Особистий внесок здобувача полягає у: плануванні та реалізації методів отримання вуглецевих матеріалів, способів дослідження їх структурно-морфологічних та енергоємнісних характеристик [119, 125, 147, 184, 200, 214, 224]; аналізі та інтерпретації отриманих результатів адсорбційної порометрії [125, 147, 184, 200, 214]; проведенні гальваностатичних та потенціодинамічних досліджень, інтерпретації отриманих результатів [214, 224]; проведенні аналізу спектрів комбінаційного розсіювання та імпедансних спектрів [119, 196, 200]; візуалізації отриманих даних, написанні та оформленні публікацій [119, 184, 200, 214].

Апробація матеріалів дисертації. Представлені в дисертаційній роботі результати були оприлюднені та обговорювалися на: конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2021» (5-7 квітня 2021 року), V Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Нанотехнології і наноматеріали у фармації та медицині” (23 квітня 2021 року), Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2022» (18-20 жовтня 2022 року), VIII Міжнародна науково-практична конференція «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи» (18-19 жовтня 2024 року), International Students and Young Scientists Conference in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2025 (May 13-15 2025).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 9 наукових публікаціях, зокрема: 4 статті у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus; 5 тез міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатку. Дисертація викладена на 188 сторінках, містить 62 рисунки, 12 таблиць і 229 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ

Зростаючі потреби в енергії спонукали світову дослідницьку спільноту зосередитися на розробці чистих і ефективних систем зберігання та перетворення енергії. Тим не менш, оскільки попит на пристрої зберігання енергії в глобальному масштабі зростає, електрохімічні системи накопичення заряду, такі як суперконденсатори, батареї та паливні елементи, стали найпопулярнішими енергозберігаючими технологіями [1, 2, 3].

Завдяки своїм численним перевагам, таким як швидка зарядка, тривалий термін служби, менша густина і стійкість до високих температур, суперконденсатори (СК) відіграють вирішальну роль у багатьох сферах, включаючи гібридні автомобілі, мікроелектроніку, літаки та інтелектуальні мережі. Порівняно з традиційними конденсаторами СК можуть зберігати заряд значно ефективніше. Проте СК все ще стикаються з деякими проблемами, включаючи низьку густину енергії та високу вартість [4, 5, 6, 7].

У двадцятому столітті були винайдені електрохімічні двошарові конденсатори (ЕК) з надзвичайно високою питомою ємністю. Такі конденсатори пізніше стали відомі як суперконденсатори, а їх заряд накопичувався у подвійному електричному шарі (ПЕШ) на межі електрод/електроліт. Швидкий розвиток нанотехнологій призвів до появи ще двох видів СК – псевдоконденсаторів і асиметричних суперконденсаторів [8, 9, 10, 11, 12]. ЕК працюють за схожим принципом до звичайних конденсаторів. Однак ЕК зберігають енергію на межі розділу електрод/електроліт, а не шляхом зберігання зарядів у шарі діелектрика. Коли іони електроліту проходять через мікропори активних матеріалів, вони переміщуються за рахунок різниці потенціалів між електродами ЕК протилежної полярності. У порівнянні з товщиною сепаратора ця товщина значно нижча, що свідчить про те, що ємність ЕК повинна бути більшою. Як додаткову перевагу, ємність ЕК

можна значно збільшити, розширивши область межі між електродом і електролітом за рахунок збільшення питомої площі матеріалу. Крім того, вибір електроліту з високою електропровідністю може зменшити власний опір електродів чи електрохімічної системи в цілому, тоді як покращена змочуваність електродів електролітом покращує доступ іонів до нанопор матеріалу електрода, що додатково покращує електрохімічні властивості ЕК [2].

Поєднання окислювально-відновних властивостей окислювально-відновних матеріалів із вуглецевими матеріалами, такими як пористий вуглецевий матеріал, може ще більше покращити ємність СК [8, 13]. Такі електрохімічні системи піддаються швидким оборотним окисно-відновним реакціям разом із фізичною адсорбцією на межі розділу електрод/електроліт. Таким чином ємнісні значення можна підвищити до 100 разів порівняно з ЕК на основі чистого вуглецю. Оскільки ємність ЕК залежить від площі поверхні активних матеріалів, густина енергії ЕК обмежується низькою площею поверхні активного матеріалу [14, 15]. Псевдоконденсатори, з іншого боку, мають перевагу в тому, що вони здатні зберігати більший заряд завдяки швидким поверхневим реакціям окислення та відновлення. Тим не менш, традиційні псевдоконденсатори, такі як оксидні та полімерні, мають обмежену електронну провідність і низьку стабільність [16, 17].

Значення густини енергії для ЕК підвищили розробки електродів «інтеркаляційного типу». Подібно до літій-іонних акумуляторів, окисно-відновна реакція в інтеркаляційних матеріалах проходить в об'ємі матеріалу, який може діяти як середовище для зберігання енергії. Однак реакції інтеркаляції нагадують ємнісні реакції, оскільки під час реакції зазвичай не відбувається фазового переходу. На відміну від ЕК або псевдоємнісних електродів, ці матеріали мають перевагу в тому, що для збільшення ємності не потрібна велика площа поверхні. Кисневі вакансії та швидкість дифузії в оксидних решітках повинні бути збільшені, щоб максимізувати псевдоємність інтеркаляції [18, 19, 20].

На рисунку 1.1 представлено графік Рагона густини потужності та густини енергії найпоширеніших пристроїв зберігання та перетворення енергії. Технологія ЕК може усунути розрив між батареями та конденсаторами з точки зору як густини потужності, так і густини енергії. Крім того, ЕК мають довший термін служби, ніж батареї, оскільки хімічні фазові зміни в електроді ЕК набагато нижчі, ніж у батареях під час безперервного процесу заряду/розряду. Ці ключові характеристики роблять ЕК більш привабливими та гнучкими в якості накопичувачів великої потужності [21, 22, 23].

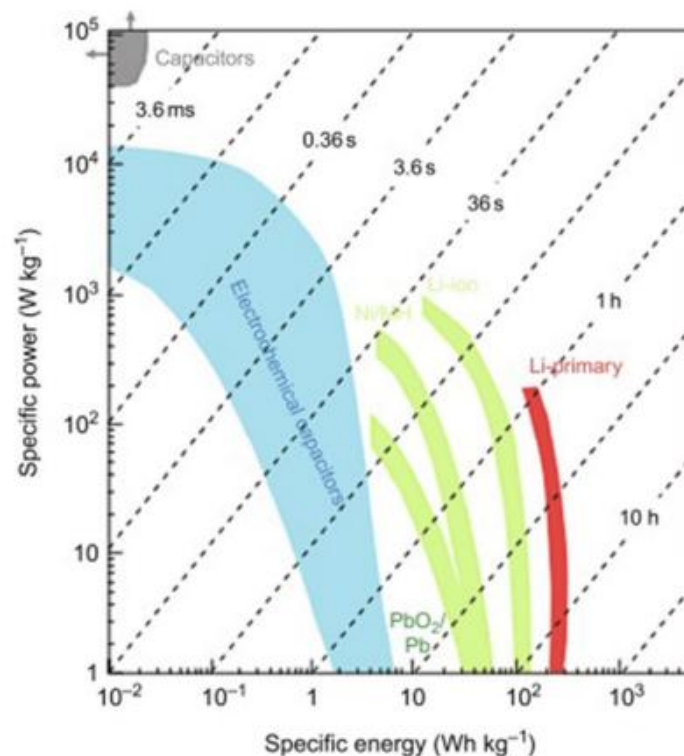


Рис 1.1. Графік Ragone [24]

На даний час є складним завданням збільшити густину енергії ЕК без шкоди для їх тривалого терміну служби та високої густини потужності. Ключове рівняння вказує на те, що потенціальне вікно та ємність повинні бути збільшені одночасно, щоб досягти високої густини енергії [25, 26, 27]:

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

Було зроблено численні спроби збільшити E шляхом збільшення U або C . Різні типи електродних матеріалів можуть використовуватися в СК, які

мають багато різних розмірів і конфігурацій [28, 29, 30]. Наразі доступні технології включають порошкоподібні наноматеріали, що може погіршити їхню стабільність і продуктивність і, зрештою, порушити механічну цілісність електрода. Отже, низька густина енергії СК залишається проблемою, незважаючи на швидкий розвиток технології [31, 32, 33]. В останні роки кілька дослідницьких груп розробили легкі суперконденсатори для електроприладів на основі вуглецевих і полімерних матеріалів. Гібридизація електрохімічної системи також була досліджена для покращення її продуктивності. У цій конструкції електроди, які зазвичай використовують для батарей, і електроди суперконденсатора поєднуються в одній електрохімічній системі для виготовлення СК та збільшення густини енергії. Результати показали, що гібридні СК потенційно можуть демонструвати високу густину енергії без шкоди для густини потужності [34, 35].

1.1 Основні принципи роботи ЕК

ЕК з ПЕШ є ємнісними накопичувачами енергії, які накопичують енергію за допомогою нефарадеївського механізму. Як і батареї, пристрій ЕК містить два електроди, занурені в електроліт (рис. 1.2), з іонопровідним пористим сепаратором, розміщеним між ними для запобігання електричного короткого замикання. По суті, коли прикладається між електродами ЕК зовнішня напруга, електронний заряд, який накопичується на поверхнях електродів, врівноважується адсорбцією іонів протилежного іонного заряду з електроліту. Ємність C , створена цим поділом зарядів на межі електрод/електроліт, що є результатом електростатичного поділу зарядів, визначається як [36]:

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{d}. \quad (1.2)$$

де ε_0 ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м) – електрична стала, ε_r – відносна діелектрична проникність електроліту, яка є безрозмірною величиною, d (м) – середня

відстань наближення іонів до поверхні електрода і S (м^2) – доступна площа поверхні електрода. Цю ємність часто називають ємністю ПЕШ. Враховуючи звичайні значення відносної діелектричної проникності електроліту (< 100) і відстань d ($\sim 10^{-10}$ м), значення ємності ПЕШ охоплюють діапазон кількох десятків мкФ/см^2 . Тому, для збільшення загальної ємності електрода використовують матеріали з високою питомою поверхнею ($\text{м}^2/\text{г}$). Серед потенційних кандидатів пористий вуглець відповідає всім вимогам завдяки своїй великій питомій площі поверхні (>1500 $\text{м}^2/\text{г}$), електропровідності, електрохімічній стабільності та низькій вартості [37, 38, 39]. Дотримуючись цих принципів, у 1957 році Беккер запропонував перший патент із використанням пористого вугільного електрода та водного електроліту [40]. Пізніше корпорація Sohio розробила інший пристрій, в якому також використовувалися вуглецеві матеріали разом із органічним електролітом, і корпорація NEC випустила на ринок перші СК в 1971 році [41]. Сьогодні СК є скрізь, від комп'ютерної електроніки – ємністю у мікрофарад до СК ємністю у тисячі фарад для порталного крана з гумовими колесами.

Величезні зусилля спочатку були зосереджені на виробництві вуглецю з високою питомою поверхнею (таких як активований вуглець), оскільки рівняння (1.2) припускало, що більш питома площа поверхні призводить до більшої питомої ємності. У 2006 році кілька досліджень показали несподіване збільшення ємності за допомогою нанопористого вуглецю з регульованою пористою структурою в субнанометровому діапазоні, виявивши, що не тільки питома площа поверхні, але й структури пор вуглецю, такі як середній розмір пор і розподіл пор за розміром, мають значний вплив на продуктивність вугільного електрода [42, 43, 44, 45]. Відкриття різкого збільшення ємності, коли іони були обмежені в субнанопорах (< 1 нм) пористих вуглецевих матеріалів, тобто в порах, менших за розмір сольватованих іонів, призвело не тільки до подвійного збільшення густини енергії комерційних пристроїв, але також призвело до перегляду фундаментальних концепцій накопичення заряду ПЕШ в обмежених вуглецевих нанопорах. Були запропоновані та

розроблені альтернативні теорії та моделі ПЕШ для розуміння механізмів накопичення заряду в нанопористому вуглеці. Це стало можливим завдяки важливому розвитку теоретичних досліджень, а також аналітичних методів для кращого розуміння середовища іонів та потоків іонів у цих обмежених порах.

1.2. Основні характеристики електрохімічних конденсаторів з подвійним електричним шаром

Як згадувалося раніше, комірка ЕК містить два паралельних електроди, в яких позитивний і негативний електроди еквівалентні двом конденсаторам, зібраним послідовно (рис. 1.2), а ємність C_{cell} пристрою виражається як:

$$C_{cell} = \frac{C_+ C_-}{C_+ + C_-}, \quad (1.3)$$

де C_+ і C_- – ємності позитивного і негативного електродів відповідно.

Подібно до акумуляторів, двома основними показниками продуктивності, які використовуються для характеристики пристроїв ЕК, є енергія та густина потужності. Енергія E (Вт·год) визначається як:

$$E = \frac{1}{2} C_{cell} \Delta U^2 \frac{1}{3600}, \quad (1.4)$$

де ΔU – вікно робочої напруги (В). Максимальна потужність P_{max} (Вт) ЕК визначається як:

$$P = \frac{U_{max}^2}{4R_s}, \quad (1.5)$$

де R_s – послідовний опір (Ом). А середня потужність P_a (Вт) пов'язана з енергією, що накопичується за одиницю часу (с), і може бути виражена як:

$$P_a = \frac{E}{t_d}, \quad (1.6)$$

де t_d – час розряду.

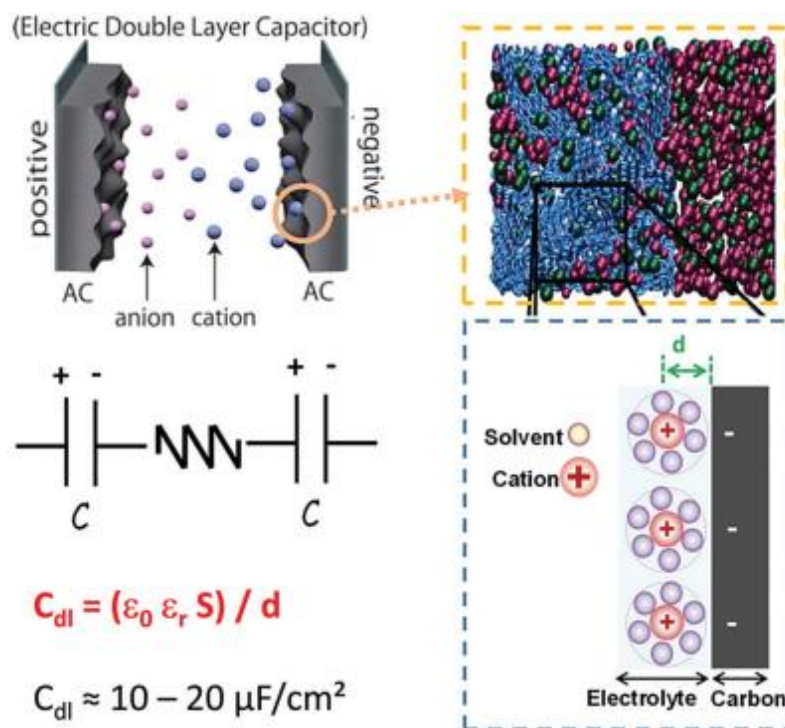


Рис. 1.2. Зліва – схематичне зображення ЕК з ПЕШ та подано еквівалентну схему ЕК на основі пористих вуглецевих матеріалів як електродів; справа – симуляція ПЕШ на межі розділу пористий електрод/електроліт (синій: атоми вуглецю, червоний: катіон, зелений: аніон) та еквівалентна схема ПЕШ [44]

Основна проблема, з якою стикаються розробники ЕК з ПЕШ, полягає в покращенні густини енергії, щоб збільшити час роботи пристроїв понад одну хвилину [44]. Це призводить до пошуку стратегій для покращення напруги елемента та/або ємності, як показано в рівнянні (1.4). По суті, ємність пористих вуглецевих електродів контролюється межею вуглець/електроліт. Напруга комірки ЕК обмежена електрохімічною стабільністю електроліту, а також наявністю домішок (поверхневих груп) на вуглецевому електроді. Оскільки робоча напруга в електролітах на водній основі обмежена приблизно до 1,23 В через електроліз води, то переважно використовуються неводні електроліти, які можуть забезпечити напругу елемента понад 3 В [46, 47]. Отже, вибір відповідного матеріалу електрода та матриці електроліту залишається ключовим питанням для підвищення продуктивності пристроїв ЕК.

1.3. Моделі подвійного електричного шару на основі 2D пористих електродів

Перша модель ПЕШ, запропонована Гельмгольцом [36], описувала поділ зарядів на межі електрод/електроліт, враховуючи плоску поверхню електрода. У цій моделі (рис. 1.3, а) заряди, накопичені на поверхні електрода, врівноважуються електростатичною адсорбцією з електроліту моношару протиіонів, що призводить до двох шарів протилежних зарядів на межі розділу. Ця модель є аналогом звичайних паралельних пластинчастих діелектричних конденсаторів, тому ємність шару Гельмгольца можна виразити як рівняння (1.2).

Поверхневу ємність (розраховану на см^2) шару Гельмгольца (C_H) можна нормалізувати за допомогою діелектричної проникності електроліту ϵ_r та товщини шару Гельмгольца d , які залежать від вибраного електроліту. Значення діелектричної проникності води становить близько 78 [48], і воно знаходиться в діапазоні від 1 до 100 при кімнатній температурі для більшості розчинників, які використовуються в пристроях ЕК з ПЕШ [47, 48, 49]. Модель Гельмгольца передбачає лінійне падіння потенціалу в шарі Гельмгольца. Однак поверхневі надлишкові заряди електрода не будуть повністю врівноважені шаром Гельмгольца, особливо у випадку розчинів з низькою концентрацією [47]. Крім того, протиіонний шар з боку електроліту не може бути сформований як єдиний статичний компактний шар через рух іонів від теплових коливань. Модель Гуї-Чепмена [50, 51], як представлено на (рис. 1.2, б), включає дифузний шар між електродом і масою електроліту для врахування теплових коливань відповідно до рівняння Пуассона-Больцмана [40]. Розподіл іонів дифузного шару сильно залежить від відстані, оскільки електростатичне притягання зменшується від поверхні електрода до маси електроліту. Середня товщина дифузного шару (також звана довжиною Дебая, λ_D) для одновалентних електролітів визначається як:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}{2(zF)^2 C_0}}, \quad (1.7)$$

де ε_0 та ε_r – діелектрична проникність вакууму і відносна діелектрична проникність електроліту відповідно, R – універсальна газова стала (Дж/моль), T – абсолютна температура (К), F – стала Фарадея (Кл/моль) і C_0 – об'ємна концентрація електроліту (моль/м³).

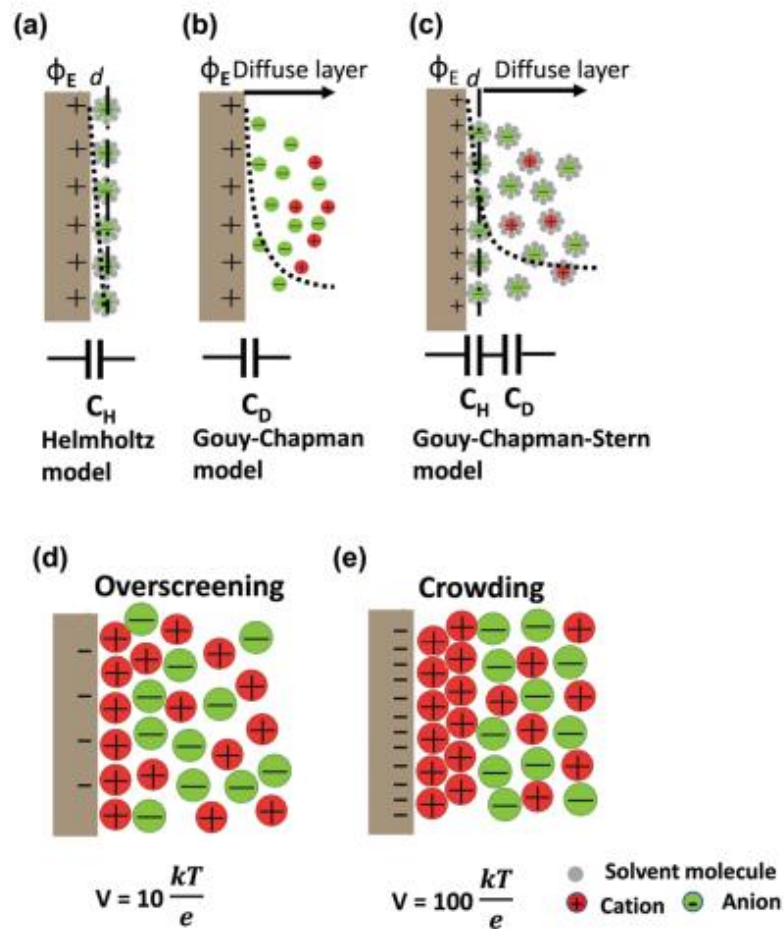


Рис. 1.3. Схематичні діаграми моделей ПЕШ на основі позитивно поляризованих (Φ_E) 2D електродів в електроліті з розчинником: (а) модель Гельмгольца, (б) модель Гуї-Чепмена та (с) модель Гуї-Чепмена-Штерна; пунктирні лінії вказують на падіння потенціалу (Φ) у кожній моделі. Еквівалентні схеми утворення ПЕШ за простою феноменологічною теорією: (d) ефект надмірного екранування при помірній напрузі і (e) ефект скупчення при високій напрузі [44]

Ємність C_D дифузного шару можна розрахувати з рівняння Пуассона-Больцмана, що призводить до:

$$C_D = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\lambda_D} \cosh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right), \quad (1.8)$$

де ϕ – електричний потенціал (В). Відповідно до (1.8), диференційна ємність C_D (Ф/см²) моделі Гуї-Чепмена вже не є сталою. Замість цього модель передбачає різновид U-подібної форми диференціальної ємності з електродним потенціалом, що відповідає експериментальним результатам, отриманим при використанні розчинів NaF у контакті з Hg у розчинах низької концентрації [52]. Крім того, експериментально виміряні ємності були набагато нижчими від передбачених моделлю [53]. Дійсно, одним із основних недоліків моделі Гуї-Чепмена є розгляд точкових зарядів, які можуть практично наближатися до поверхні на нульову відстань, що призводить до нескінченної ємності. Щоб вирішити ці проблеми, Штерн модифікував модель Гуї-Чепмена, розглянувши фактичний розмір іонів, що призвело до додаткового компактного шару (шар Штерна) послідовно з дифузним шаром (рис. 1.3, с) [54]; компактний шар ідентичний із шаром Гельмгольца з точки зору фізики, товщина якого становить χ_H (м). Ємність ПЕШ моделі Гуї-Чепмена-Штерна визначається як:

$$\frac{1}{C_{DL}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} = \frac{\chi_H}{\varepsilon_r \varepsilon_0} + \frac{\lambda_D}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cosh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right)}, \quad (1.9)$$

де C_H і C_D – ємності шару Штерна (Гельмгольца) і дифузного шару відповідно (у Ф/м²). Загальна ємність ПЕШ визначається найменшою ємністю між C_H і C_D . У висококонцентрованих електролітах товщина дифузного шару (λ_D) падає до нуля, тому ємність Гельмгольца (C_H) є єдиною, яку слід враховувати. Модель Гуї-Чепмена-Штерна справді була такою, яка зобразила більш реалістичну загальну характеристику ПЕШ і є близька до деяких експериментальних спостережень. Однак ця модель все ще має деякі обмеження. Наприклад, вона не враховує ефекти іон-іонної кореляції, які є

важливими, особливо в іонних рідинних системах без розчинників [47, 55]. Крім того, деякі хімічні взаємодії між поверхнею електрода та частинками електроліту, також відомі як специфічна адсорбція, також можуть впливати на утворення ПЕШ [53]. Крім того, у попередній літературі припускається, що розгляд лінійного падіння потенціалу всередині компактного шару був недоречним у випадку високої поляризації електрода у електролітах з високою концентрацією [47, 56]. Проте модель Гуї-Чепмена-Штерна забезпечила конструктивну та прогностичну інтерпретацію ПЕШ, яка призвела до розвитку концепції ЕК з ПЕШ протягом останніх кількох десятиліть.

Утворення ПЕШ на плоских електродах в іонних рідких електролітах без розчинників відхиляється від прогнозів класичних моделей, заснованих на наближенні розбавленого розчину [55]. На відміну від електролітів, що містять розчинник, відсутність молекул розчинника для екранування заряду між катіонами та аніонами в іонних рідинах призводить до сильних іон-іонних кореляцій. Орієнтації та перегруповання іонних ланцюгів несферичної форми, викликані поляризацією та комплексними силовими полями, ще більше ускладнюють зображення структури розділу електрод/електроліт [47]. У роботі [55] було передбачено існування диференціальної кривої ємність-потенціал із «дзвоноподібною» та «верблюдоподібною» формами на основі теорії середнього поля, що було додатково підтверджено експериментально та моделюванням [57, 58, 59, 60]. Для потенціалу, нижчого діапазону потенціалу нульового заряду (ПНЗ), передбачається ефект надмірного екранування через іон-іонні кореляції (див. рис. 1.3, d), що призводить до утворення першого протиіонного шару з надлишковим зарядом порівняно з електродом. Для ще більшої поляризації нижче ПНЗ прогнозується ефект скупчення при вищій напрузі (порівняно з ПНЗ), коли підвищена поляризація пригнічує надмірне екранування та призводить до утворення протиіонів, що наближаються до внутрішнього шару (рис. 1.3, e) [55, 57]. На плоскому електроді ПЕШ утворюється нагромадження багатьох шарів іонів, що підтверджено як експериментально, так і моделюванням [60, 61, 62, 63, 64]. Використовуючи

моделювання молекулярної динаміки на основі крупнозернистих моделей, було запропоновано структурний перехід від кількох шарів протиіонів, що чергуються, до замороженого на поверхні моношару протиіонів при певній густині заряду [65].

1.4. Вуглецеві матеріали з високою площею поверхні для електродів електрохімічних конденсаторів

Відповідно до IUPAC пори можна класифікувати на три категорії, а саме мікропори (від 0,2 до 2 нм), мезопори (від 2 до 50 нм) і макропори (> 50 нм) [66]. Найдрібніші пори – мікропори – можна розділити на супер- ($> 0,7$ нм) і ультрамікропори ($< 0,7$ нм).

Як згадувалося вище, нанопористий вуглець широко використовувався як електродний матеріал для ЕК. По-перше, надзвичайно висока питома площа поверхні (понад $2000 \text{ м}^2/\text{г}$), а також регульований середній розмір пор і розподіл розмірів пор можуть бути досягнуті за допомогою різних процесів, включаючи активацію, карбонізацію тощо [67]. Вуглецеві матеріали також мають чудову електрохімічну стабільність як у водних, так і в неводних системах. Вікна робочої напруги ЕК на основі вуглецю зазвичай обмежувалися потенціалом розкладання електролітів, а не вуглецевим електродом. Їхня електропровідність допускає обмежений омичний опір під час електрохімічної поляризації. Вуглецеві матеріали можна отримати з недорогих прекурсорів рослинного походження, використовуючи дешеві процеси [39].

На рисунку 1.4 показано, що різні типи вуглецевих матеріалів можуть використовуватися як компоненти ЕК – від 0-вимірних (0D) непористих вуглецевих цибулин до 1D (вуглецеві нанотрубки та вуглецеві волокна), 2D (графен) і 3D пористого вуглецю (активований вуглець, шаблонний вуглець, карбідопохідний вуглець).

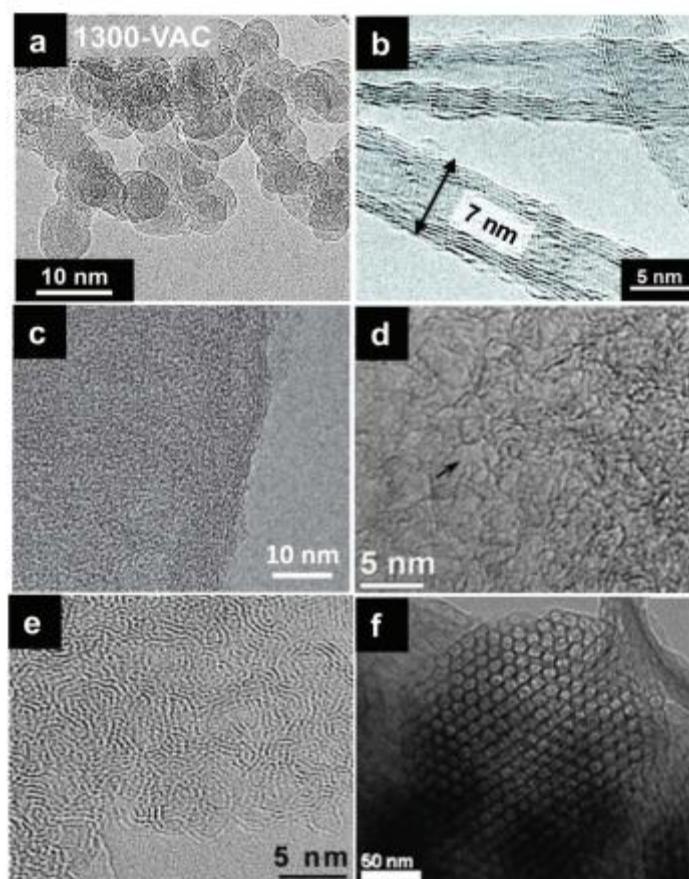


Рис. 1.4. Трансмісійні електронні мікрофотографії (ТЕМ) різних вуглеців: (а) цибулеподібний вуглець, (б) вуглецеві нанотрубки, (с) графен, (д) активований вуглець, (е) карбідопохідний вуглець, та (ф) шаблонний вуглець [44]

Активований вуглець матеріал (АВМ) – це аморфний пористий вуглецевий матеріал, що містить переважно sp^2 атоми вуглецю. Їх отримують шляхом фізичної (термічної) та/або хімічної активації різних типів природних або синтетичних органічних прекурсорів [39]. Загалом, попередня карбонізація необхідна перед процесом активації, коли природні прекурсори використовуються як вихідна сировина. Фізична активація відбувається в діапазоні високих температур 600 - 1200 °C в окислювальних атмосферах (таких як водяна пара та CO_2), тоді як хімічна активація можлива при нижчому температурному діапазоні 300 - 600 °C за допомогою хімічних реагентів (таких як KOH , $ZnCl_2$ тощо). АВМ є високопористими з широким діапазоном розмірів пор від кількох десятків нанометрів до кількох нанометрів, що призводить до високої питомої площі поверхні, головним чином у діапазоні

від 1000 до 2000 м²/г. Питома площа поверхні та розподіл пор за розміром переважно визначаються прекурсорами вуглецю та процесом активації. Завдяки своїм відносно хорошим електричним властивостям і високій питомій площі поверхні, а особливо низькій вартості порівняно з іншими вуглецевими матеріалами, АВМ широко використовуються як матеріали для електродів СК. СК на основі АВМ демонструють тривалий термін служби (>10⁶ циклів), що робить АВМ найкращим варіантом як електродів комерційних СК. Електрохімічні характеристики електродів на основі АВМ були значно покращені протягом останніх кількох років, перевищивши 200 Ф/г у неводних електролітах [68, 69, 70]. У водних електролітах вуглецеві електроди забезпечують питому ємності в діапазоні від 100 до 300 Ф/г залежно від розподілу пор за розміром і хімії поверхні, але недоліком є низька густина енергії, пов'язана з обмеженим вікном напруги [71, 72].

Карбідопохідні вуглеці виробляються селективним травленням металів з різних карбідів металів, серед яких TiC є найбільш використовуваним [73]. Карбідопохідні вуглеці характеризуються порами, розміром нижче 2 нм і регульованим розподілом пор за розміром, що досягається шляхом контролювання параметрів синтезу, таких як температура та час; вуглецеві структури та розмір частинок визначаються прекурсорами карбіду [74]. Загалом карбідопохідні вуглеці демонструють високу питому площу поверхні (від 1000 до 2000 м²/г) і вузький розподіл пор за розміром (у нанометровому та субнанометровому діапазонах).

Шаблонні вуглеці отримують за допомогою темплатної карбонізації прекурсорів вуглецю та подальшого видалення шаблонів. Цей підхід веде до створення вуглецевих матеріалів із точним контролем розміру пор у діапазоні мезопор, що має велике значення для електродних матеріалів СК [75]. Пористі структури шаблонних вуглеців можна контролювати за допомогою двох типів шаблонів, а саме твердих шаблонів (таких як цеоліти, мезопористі кремнеземи та оксиди металів) та м'яких шаблонів (таких як металоорганічні каркаси та блок-сополімер поверхнево-активних речовин) [38]. Наприклад, цеолітний

шаблонний вуглець може досягати високої питомої ємності від 140 до 190 Ф/г ($70 - 85 \text{ Ф/см}^3$) в органічних електролітах [76, 77]. Такі матеріали цікаві для проведення базових досліджень переносу іонів та адсорбції в нанопорах. Однак комерційний розвиток обмежений вартістю виробництва.

Вуглецеві цибулини або цибулиноподібний вуглець – це сферичні або багатогранні вуглецеві наночастинки, що складаються з концентричних дефектних sp^2 -гібридизованих вуглецевих множинних оболонок, невеликого розміру приблизно в кілька десятків нанометрів. Серед ряду синтетичних шляхів отримання цибулиноподібного вуглецю найбільш практичним методом є термічна обробка наноалмазних порошків [78, 79]. Оскільки частинки цибулиноподібного вуглецю непористі, вони демонструють обмежену зовнішню питому поверхню $300\text{-}600 \text{ м}^2/\text{г}$ разом із високим міжчастинковим об'ємом пор близько $1 \text{ см}^3/\text{г}$ [80]. Пориста структура електродів з цибулиноподібного вуглецю складається переважно з мікро- та мезопор, що існують між частинками. Однак завдяки непористим частинкам вся поверхня дуже доступна для іонів електроліту. Як наслідок, електроди на основі цибулиноподібного вуглецю можуть досягти питомої ємності 50 Ф/г , з високою потужністю завдяки дуже доступній зовнішній площі поверхні [81, 82]. Отже, цибулиноподібний вуглець не є хорошим матеріалом для збільшення ємності ЕК, але може забезпечити високу потужність [83, 84]. Крім того, цибулиноподібні вуглеці з розміром частинок близько 10 нм також використовуються як провідні добавки для ЕК [85, 86].

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) – це великі циліндричні вуглецеві матеріали, що складаються з гексагонального розташування гібридизованих атомів вуглецю sp^2 , які утворюються шляхом згортання одного листа графену (одностінні вуглецеві нанотрубки) або згортання кількох листів графену (багатостінні вуглецеві нанотрубки) [87]. На сьогоднішній день широко використовуваними методами синтезу ВНТ є дуговий розряд, лазерна абляція та хімічне осадження з парової фази [88]. Питома площа поверхні ВНТ коливається від 100 до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [89]. ВНТ можуть мати вузький розподіл пор

за розміром, проте внутрішні пори не сприяють ємності ПЕШ через обмеження дифузії іонів усередині вуглецевих стінок і через відсутність внутрішнього електричного поля в звичайних робочих умовах. Натомість, подібно до цибулиноподібних вуглеців, зовнішню поверхню ВНТ можна використовувати для формування екзодральних конденсаторів, що призводить до помірної ємності нижче 100 Ф/г [74]. Проте доступна зовнішня поверхня та чудова електропровідність роблять ВНТ перспективними матеріалами для пристроїв високої потужності, навіть у екстремальних кліматичних умовах [74, 84]. Крім того, ВНТ використовувалися як модельні матеріали в моделюванні для вивчення утворення подвійного шару всередині або поза трубкою [90, 91].

Графен, один із найбільш відомих двовимірних вуглецевих матеріалів. Графен можна отримати за допомогою хімічного синтезу чи механічним та рідкофазним відшаруванням графіту та відновленого оксиду графену [92]. Графеновий лист має високу теоретичну питому площу поверхні $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ і питому ємність близько $21 \text{ мкФ}/\text{см}^2$ [93, 94]. Однак ці чудові властивості в масштабі одношарового графену не транслюються у великому макроскопічному масштабі через проблему повторного стикування [92]. Графен і матеріали на основі графену демонструють деякі цікаві показники на лабораторному рівні, але питання вартості та відсутність технології для виробництва високоякісних графенових електродів у промислових масштабах перешкоджають їх комерційному розвитку. Проте, будучи ідеальною двовимірною вуглецевою поверхнею, графен пропонує великі можливості як модельний поверхневий матеріал для розробки деяких фундаментальних досліджень щодо розуміння формування ПЕШ у реальних експериментах та експериментах з моделюванням [95].

1.5. Механізми накопичення заряду у НВМ

Є численні параметри, які впливають на електрохімічні характеристики електродів ЕК на основі нанопористого вуглецевого матеріалу, такі як провідність, наявність поверхневих груп і, що найважливіше, питома площа поверхня, розмір пор і розподіл пор за розміром. Хоча більшість вуглеців можуть досягати високої провідності завдяки високій густині електронних станів на рівні Фермі, все ж деякі вуглеці демонструють напівпровідникові властивості, такі як одностінні ВНТ з певним діаметром і спіральністю або двошаровий графен [96, 97]. Цей напівпровідниковий характер було запропоновано для пояснення спостережуваного падіння струму поблизу потенціалу нульового заряду на циклічній вольтамперограмі (ЦВА), що призводить до ЦВА у формі метелика в системі з трьома електродами та ЦВА у формі трапеції в пристрої з двома електродами, що вказує на те, що ємність ПЕШ у деяких вуглецевих електродах не залежить від стану заряду [48]. Крім того, автори [94] зазначають, що залежність квантової ємності від вихідної напруги має симетричну V-подібну форму з мінімумом у точці Дірака в одно- та двошаровому графені. Було зроблено спроби модифікувати квантову ємність графену шляхом збільшення густини носіїв заряду за допомогою N-допування, що призводить до підвищеної міжфазної ємності [98]. Наявність поверхневих груп сильно впливає на електрохімічні характеристики вуглецевих електродів, особливо у водних системах. Поверхневі групи, такі як -О та -ОН, часто присутні як домішки в АВМ або матеріалах відновленого оксиду графену, і є результатом режимів синтезу та/або процесу активації. Групи -N використовуються як допант для покращення електрохімічних характеристик вуглецю. Ці поверхневі групи роблять внесок у ємність у водних електролітах, додаючи псевдоємнісний внесок. Проте, найважливіше те, що ємність вуглецевих електродів у системі ЕК тісно корелює з питомою поверхнею вуглецевого матеріалу та структурою пор.

Повна характеристика поверхневих і структурних властивостей має вирішальне значення для розуміння того, як питома поверхня і пориста структура впливають на електрохімічні характеристики ЕК на основі пористого вуглецевого матеріалу. Однак пористі вуглеці є складними матеріалами з різними структурами, включаючи локальні графітізовані та/або неупорядковані розташування вуглецю, тому важко повністю відобразити їх реальні локальні та дальні структури [99, 100]. Тим не менш, багато експериментальних методів, включаючи газову сорбцію, електронну мікроскопію, раманівську спектроскопію, спектроскопію ядерного магнітного резонансу, рентгенівське розсіювання та інші досягли значного прогресу в цьому напрямку. Крім того, додаткові методи моделювання (такі як метод Монте-Карло та теорія функціоналу густини) та моделі аналізу (парна функція розподілу) також були запропоновані для дослідження структури пористого вуглецю [101].

Відповідно до моделі Гуї-Чепмена-Штерна (рис. 1.3, с), ємність подвійного шару пропорційна площі поверхні ПЕШ. Початкові дослідження АВМ були спрямовані на збільшення об'єму пор шляхом розробки високої питомої поверхні та вдосконалення процесу активації. Однак було встановлено, що гравіметрична ємність АВМ обмежена навіть для найбільш пористих зразків, які демонстрували дуже високу питому площу поверхні [68, 102]. Питома ємність різних пористих електродів на основі АВМ зменшувалася до 4-5 мкФ/см² при питомій площі поверхні матеріалу >1500 м²/g [103]. Наявність мікропор вважалася головним джерелом обмеження ємності. Зокрема, вузькі мікропори субнанометрового розміру в пористому вуглеці вважалися занадто малими, щоб вмістити іони електроліту, що виключало будь-який внесок ПЕШ від цих недоступних пор [42, 104]. У результаті не вдалося встановити пряму чітку залежність між питомою площею поверхні та ємністю пористого вуглецевого матеріалу.

Існувала давня аксіома, яка стверджувала, що розмір пор вуглецю повинен бути більшим за розмір сольватованих іонів, щоб пори могли бути

доступними для іонів електроліту [105]. Іншими словами, пористий вуглець із розміром пор, меншим за розмір сольватованих іонів електроліту, не сприяє ємності ПЕШ. З урахуванням загальноновживаних електролітів розміри іонів без і з сольватними оболонками коливаються від кількох до десятків Å. Наприклад, розмір чистого катіону тетраетиламонію становить близько 0,68 нм, а його сольватна оболонка в ацетонітрилі збільшує розмір сольватованого іона до 1,3 нм. За цих обставин великі мікропори та мезопори вуглецю, здається, є найбільш підходящими кандидатами для забезпечення високої ємності.

Спостережуване збільшення питомої ємності у вуглецевих нанопорах зацікавило дослідників, щоб допомогти зрозуміти утворення ПЕШ в обмежених нанопорах за допомогою передових методів «in situ» та методів моделювання. Класичних моделей ПЕШ, заснованих на 2D плоскому електроді, було недостатньо для опису утворення ПЕШ у вуглецевих нанопорах, оскільки ці 2D моделі не враховують кривизну та пористість. Нанопористі вуглеці мають пори різної форми, включаючи ендоедральні пори (циліндричні, щілиноподібні та сферичні) та екзоєдральні пори між наночастинками вуглецю (ВНТ, цибулиноподібний вуглець) [48]. Залежно від різних форм пор, ендоедральні конденсатори – коли іони електроліту входять всередину пор (рис. 1.5, а, b та f) і екзоєдральні конденсатори – іони, розташовані на зовнішній поверхні вуглецю (рис. 1.5, d і e) [48].

Запропонована перша проста модель для СК на основі нанопористого вуглецю включала ендоедральні викривлення пор [106, 107]. Було спочатку розглянуто мезопори циліндричної форми, куди сольватовані іони могли входити під поляризацією та наближатися до стінок пор, утворюючи електричні двоциліндричні конденсатори. На (рис. 1.5, а) показана схема електричного двоциліндричного конденсатора, утворена в негативно зарядженій мезопорі, з відповідною ємністю подвійного циліндра, заданою як

$$C = \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0 L}{\ln(b/a)}, \quad (1.10)$$

де L – довжина пори, b (нм) і a (нм) – радіуси зовнішнього та внутрішнього циліндрів відповідно.

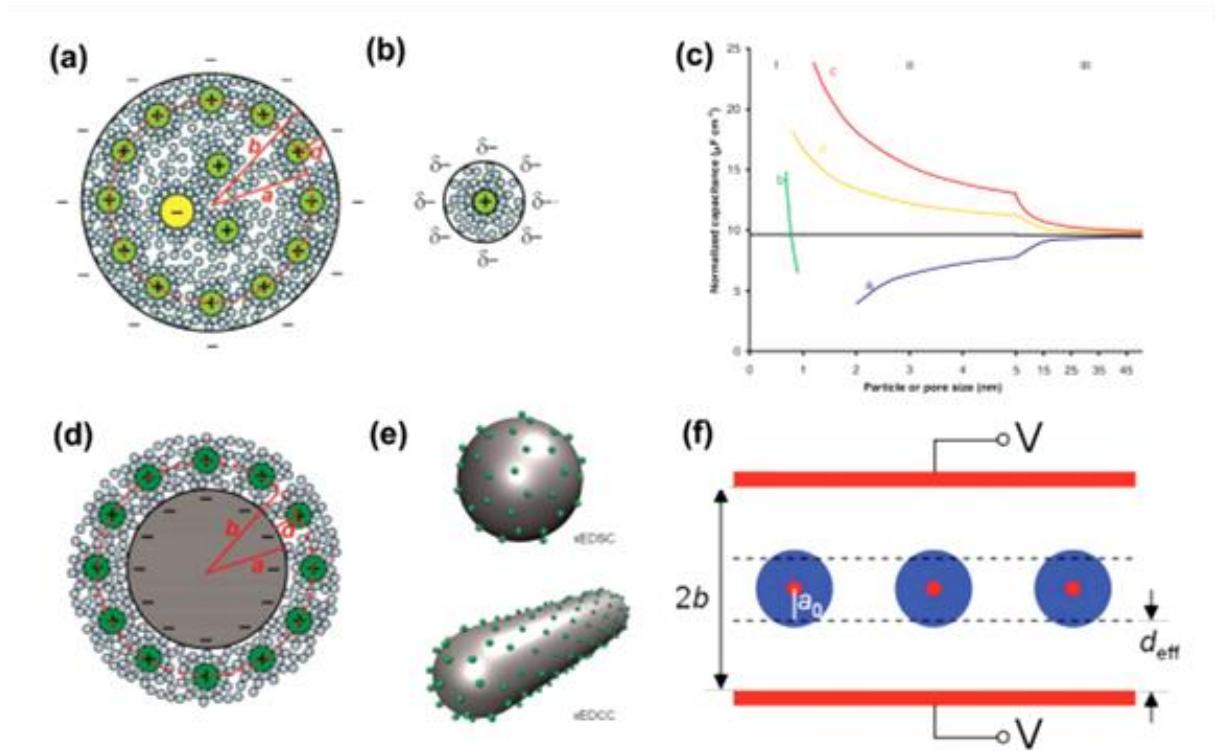


Рис. 1.5. Схематичні зображення: (а) електричного двоциліндрового конденсатора на основі мезопористого матеріалу; (б) електричного конденсатора типу «провід у циліндрі» на основі мікропористого матеріалу; (с) – діаграма залежності питомої ємності від розміру частинок/пор для ендоедральних конденсаторів (криві а і б для мезопористого та мікропористого вуглецю відповідно) та екзодральних конденсаторів (криві с і d для 0D сфер і 1D трубок відповідно), чорна лінія позначає конденсатор з паралельними пластинами; (d) – схематичні зображення поперечного перерізу екзодрального конденсатора; (е) стереічних зображень 0D сфер (угорі) та 1D трубок (внизу) з протиїонами, що наближаються до зовнішньої поверхні, відповідно; (f) – схема «сандвіч»-конденсатора [44].

Ємність, нормалізовану площею поверхні S , можна представити наступним співвідношенням:

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{b \ln(b/(b-d))}, \quad (1.11)$$

де d (нм) можна розглядати як відстань між центром протиіонів і вуглецевими стінками. Якщо розмір пор зменшити від мезопор до мікропор, обмежений простір всередині мікропор не дозволяє утворити подвійний циліндр; натомість розглядають циліндричну мікропору, заповнену сольватованими (або десольватованими) протиіонами (рис. 1.5, b) [106]. Відповідна ємність задана як

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{b \ln(b/a_0)}, \quad (1.12)$$

де b (нм) – радіус мікропори, а a_0 (нм) – радіус внутрішнього циліндра, утвореного протиіонами. Слід зазначити, що d з рівняння (1.11) і a_0 з рівняння (1.12) не залежать від розміру пор; замість цього їх значення пов'язані з ефективним розміром протиіонів [106].

Іншу модель сендвіч-конденсатора запропонували Фенг та ін. припускаючи наявність щілиноподібних пор [108]. Використовуючи моделювання, розподіл іонів K^+ у щілиноподібних мікропорах було досліджено шляхом врахування гідратації іонів і взаємодії вода-вода. Як показано на (рис. 1.5, f), сендвіч-конденсатор був утворений одним шаром протиіонів, розташованих у середині двох вуглецевих стінок з однаковою полярністю, а відповідна ємність визначається як

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{b - a_0}, \quad (1.13)$$

де b (нм) – половина ширини щілиноподібної пори, а a_0 (нм) – ефективний іонний радіус протиіонів [108].

Екзоедральні конденсатори можуть утворюватися на зовнішній поверхні екзоедральних вуглеців. На (рис. 1.5, d) наведено схематичне зображення негативно зарядженого екзоедрального конденсатора, такого, як очікується від заряду ПЕШ 0D вуглецеподібного вуглецю та 1D вуглецевих нанотрубок

(рис. 1.5, е)) [109]. Для 0D цибулиноподібного вуглецю сольватовані протиіони накопичуються на зовнішній сферичній поверхні в наслідок поляризації, утворюючи екзодральний електричний подвійний сферичний конденсатор (ЕПСК). У випадку 1D вуглецевих нанотрубок, екзодральний електричний подвійний циліндричний конденсатор (ЕПЦК) з сольватованих протиіонів утворюється між сольватованими протиіонами та вуглецевими стінками. Нормована на площу поверхні ємність ЕПСК та ЕПЦК задається рівняннями (1.14) та (1.15):

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 (a + d)}{ad}, \quad (1.14)$$

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{a \ln((a + d) / a)}, \quad (1.15)$$

де a (нм) – радіус зарядового шару внутрішньої сфери/циліндра, пов’язаний із розміром частинок вуглецю, b (нм) – радіус зарядового шару зовнішньої сфери/циліндра, а d (нм) – ефективна товщина подвійного шару (тобто різниця між зовнішнім і внутрішнім діаметром).

Значення C/S було розраховано на основі цих двох моделей екзодральних конденсаторів з використанням аналогічного параметра, як у раніше згаданій моделі електричного двоциліндричного конденсатора, і результати представлені на (рис. 1.5, с) [109]. Цікаво, що подібна тенденція збільшення ємності спостерігалася разом із зменшенням розміру частинок вуглецю для обох моделей екзодрального конденсатора; ємність ЕПСК збільшується швидше, ніж ЕПЦК. Крім того, результати, отримані для ЕПЦК, були подібні до експериментальних результатів, отриманих з ВНТ [110]. Більшу ємність, передбачену моделлю ЕПСК, порівняно з експериментальними результатами, отриманими цибулиноподібного вуглецю [91], пояснювали агломерацією частинок під час підготовки електрода [48].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ АНАЛІЗУ СТРУКТУРИ, СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Методи отримання та активації пористого вуглецевого матеріалу

Пористий активований вуглецевий матеріал або активований вуглець – це матеріал, застосування якого постійно розширюється в обробці й опрісненні води, очищенні повітря, як електроди пристроїв генерації і накопичення заряду завдяки його унікальним характеристикам. АВМ є дуже різноманітним адсорбуючим матеріалом, який має високий ступінь пористості та велику площу поверхні, хоча до 90% його може складатися з вуглецю. Крім того, вуглецеві структури містять основні функціональні групи, такі як карбоксильні, карбонільні, фенольні, лактонні та хінонові, які відповідають за псевдоємнісне накопичення заряду та адсорбцію забруднень. Кисень, водень, сірка та азот також присутні у формі функціональних груп або хімічних атомів у структурі активованого вуглецю. Унікальні адсорбційні властивості залежать від існуючих функціональних груп активованого вугілля, які отримані в основному в результаті процесів активації, прекурсорів і термічного відпалу [111, 112]. АВМ можна виробляти з відходів сільського господарства, тваринництва та промислових побічних продуктів [113, 114].

Виробництво АВМ в усьому світі оцінюється приблизно в 100 000 тонн на рік [115]. Найпоширенішими джерелами АВМ в промислових масштабах є деревне, антрацитове та бітумне вугілля, буре вугілля, торф'яна шкаралупа та кокосовий горіх. Також використовуються альтернативні джерела, такі як шкаралупа оливок і мигдалю. Вміст вуглецю в цих матеріалах коливається від 40 до 90% (мас.), з густиною 0,4-1,45 г/м³ [113, 114]. АВМ також можна виробляти з відходів сільського господарства, а саме оливкова кукурудза, біомаса, рисові і кукурудзяні стебла, жом, кісточки фруктів (кісточки вишні та абрикоса, виноградні кісточки), тверда шкаралупа (шкаралупа фісташок,

мигдалю та горіху) та кавові зерна [116]. Сировина, яка використовується для отримання активованого вуглецю, має бути достатньою, дешевою та безпечною [117]. Вміст мінеральних речовин у цьому матеріалі та його здатність до біологічного розкладання під час попередньої обробки мають бути мінімальними [118]. Активоване вугілля можна отримати шляхом прямої активації сухого чи сирого прекурсора або за допомогою двостадійного процесу, що включає початкову карбонізацію, а потім активацію. У двостадійному процесі висушені сирі органічні матеріали, такі як шкаралупа волоських горіхів, деревина, кістки та вугілля, спочатку карбонізують при високих температурах. У процесі карбонізації матеріал слід піддавати дії температури менше 700 °C у дистиляційному апараті, щоб випарувати та видалити з нього вуглеводні за відсутності кисню. Загалом, процес карбонізації є піролітичним процесом, а його продукт відомий як карбонізований матеріал, активований вуглець або біовугілля [119, 120]. Після карбонізації вуглецю використовують різні методи активації для подальшого розвитку пористості та створення структур, що призводять до утворення тонких твердих порожнин в активованому вуглецевому матеріалі [120]. Пори, що утворюються на поверхні АВМ, можна класифікувати як макропори – пори радіусом > 25 нм, 1 нм $<$ мезопори < 25 нм, мікропори < 1 нм [111]. З огляду на природу процесу активації, АВМ можна отримати двома способами: фізичним та хімічним.

Фізична активація, яка використовується в промисловості, є двоступеневим процесом. Спочатку проводять карбонізацію (піроліз) вихідної сировини в нейтральній атмосфері, після чого здійснюється активація в атмосфері окиснювальних газів – таких як водяна пара, вуглекислий газ, азот або їхні суміші з повітрям – при підвищених температурах у діапазоні 800-1100 °C [121]. Цей метод дозволяє отримувати активовані вуглецеві матеріали з добре розвиненою пористою структурою та задовільними фізико-механічними властивостями. Він є відносно недорогим і екологічно безпечним, оскільки не потребує використання хімічних реагентів [119, 122,

123]. Однак, у процесі фізичної активації карбонізованого вуглецю основними недоліками є тривалий час активації та низька адсорбційна здатність отриманого вуглецевого матеріалу, а також високе енергоспоживання процесу [120].

Хімічна активація, відома як мокре окислення, зазвичай використовується для сировини, що містить целюлозу, такої як деревина, тирса або фруктові кісточки. Ці матеріали також називають біомасою. При хімічній активації для отримання АВМ органічні прекурсори активуються в присутності хімічних речовин за високих температур [120, 124]. Для хімічної активації сировина на першому етапі насичується окислювальними та сильно зневодненими хімічними речовинами. Після просочення суспензію сушать, а отриманий матеріал нагрівають протягом заданого часу. Залежно від активуючого матеріалу та властивостей кінцевого продукту, активація може відбуватися за температур від 400 до 900 °С, при яких целюлоза розкладається [124]. Зрештою, АВМ отримують шляхом багаторазового промивання отриманої суміші. Ще однією метою остаточного промивання є відновлення активних речовин [115]. Хімічні активатори – це дегідратуючі агенти, які впливають на піролітичне розкладання та, пригнічуючи утворення бітуму, збільшують вміст активованого вуглецю та, з подальшими змінами в термічному розкладанні прекурсорів, призводять до розвитку пористої структури вуглецевих матеріалів [124, 125]. Ці активатори з глибоким проникненням у вуглецеву структуру призводять до розвитку дрібних пор в АВМ, тим самим збільшуючи його площу поверхні [125]. На відміну від термічної фізичної активації, явища карбонізації та активації відбуваються одночасно під час хімічної активації, тому, на відміну від фізичної активації, де процеси карбонізації та активації зазвичай виконуються в двох різних печах, хімічну активацію можна виконувати в одній печі [115].

У процесі хімічної активації параметрами, що впливають на характеристики кінцевого активованого вугілля, є кількість просочення та масове співвідношення хімічних агентів до сухого прекурсора [125].

Порівняно з фізичною активацією, цей тип активації є більш економічним, оскільки вимагає нижчої температури активації, коротшого часу обробки та вищої ефективності використання вуглецю [126]. Крім того, активований вуглець, отриманий шляхом хімічної активації, має більш пористу структуру, ніж активований вуглець, отриманий шляхом фізичної активації [127]. Активуючі хімічні речовини реагують з вуглецевими матрицями та вивільняють газоподібні продукти, утворюючи пористу структуру. Основними хімічними речовинами, що використовуються як потенційні активатори, є лужні групи, такі як гідроксид калію (KOH), гідроксид натрію (NaOH), хлорид кальцію (CaCl_2) та карбонат калію (K_2CO_3), кислотні групи, такі як фосфорна кислота (H_3PO_4) та сірчана кислота (H_2SO_4), проміжні солі металів, такі як ZnCl_2 , та інші активуючі агенти. Виходячи з фізичної природи активуючого агента, активатор та прекурсор можна змішувати двома способами: фізичним змішуванням активатора та прекурсора в сухих умовах та просоченням. Однак, необхідність повторного та тривалого етапу промивання для видалення відпрацьованого активатора з кінцевої суміші в кінці процесу активації є одним з недоліків цього методу. Крім того, на етапі промивання утворюються токсичні стічні води, що спричиняє забруднення води [128, 129, 130].

2.2. Отримання нанопористого вуглецевого матеріалу шляхом активації гідроксидом калію

Серед різних хімічних агентів гідроксид калію (KOH) є одним із найпоширеніших активаторів завдяки своїй здатності забезпечувати отримання активованих вуглецевих матеріалів з високою питомою площею поверхні та широким розподілом мікропор за однакових умов. Крім того, він характеризується низькою токсичністю для довкілля, меншою корозійною активністю та відносно невисокою вартістю [131, 132]. Хімічна активація фосфорною кислотою та хлоридом цинку використовується для активації

лігноцелюлозних матеріалів, які раніше не були карбонізовані, тоді як сполуки металів, такі як гідроксид калію, використовуються для активації прекурсорів вуглецю [133]. Також, активований вуглець, для отримання якого використовували КОН, має найвищу ефективність в адсорбції важких металів порівняно з іншими активаторами [134]. Порожнини, що утворюються в активованому вуглеці, є результатом випаровування гідроксиду калію з місць, які раніше займав цей активатор [135]. КОН є активуючим агентом, який швидко насичує прекурсори і не випаровується повністю, тому температура його активації зазвичай нижча за точку кипіння КОН (1327 °C) [136]. Процеси утворення пор при низьких та високих концентраціях КОН представлені на рис. 2.1 та 2.2.

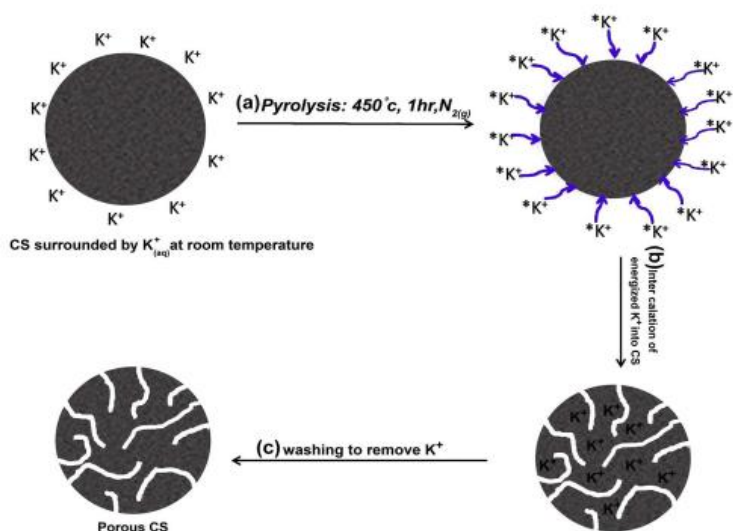


Рис. 2.1. Процеси утворення пор при низьких концентраціях КОН (< 2,0 M): вуглецева сфера (BC), оточена вільним K^+ у водному розчині (а), проникнення активованого іона калію $*K^+$ у вуглецеву сферу (b), видалення іонів для утворення пористої вуглецевої сфери (c) [111]

Активований вуглець, для отримання якого використовували КОН, має більшу площу поверхні та об'єм пор, але зазвичай має нижчий вихід (10-40%) порівняно з іншими активаторами, такими як $ZnCl_2$ та H_3PO_4) [137]. Під час активації лужними речовинами утворюються лужні метали та карбонати, які у вуглецевій матриці відповідають за стабільність та розширення просторів між

шарами атомів вуглецю та, як наслідок, підвищують ефективність та адсорбційну здатність АВМ [135, 137]. АВМ, активований гідроксидом калію, має більш мікропористу структуру, ніж вуглецевий матеріал, активований гідроксидом натрію. Зі збільшенням дозування гідроксиду калію на поверхні активованого вуглецю розвиваються мікропори, тоді як мезопори зменшуються [137, 138]. Хімічна активація гідроксидом калію дозволяє отримати АВМ з побутових відходів зі значно більшою площею поверхні та загальним об'ємом пор та збільшеною кількістю функціональних груп на поверхні.

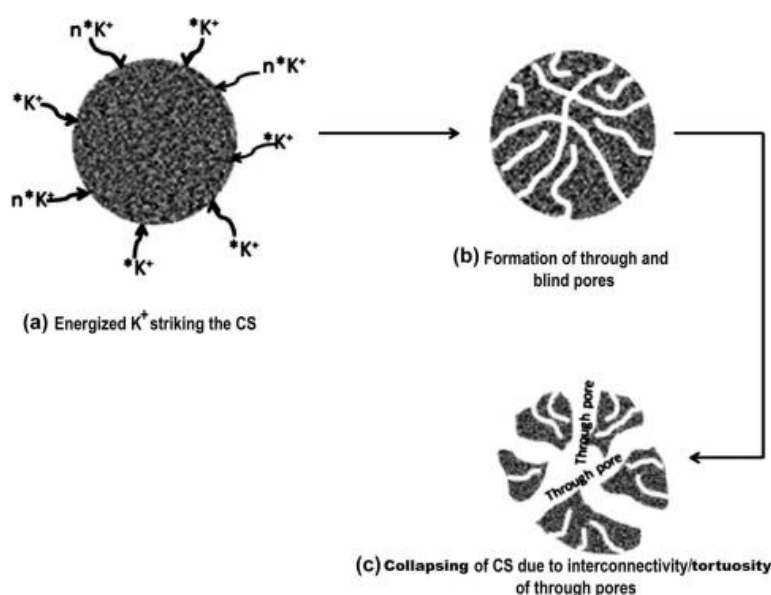


Рис. 2.2. Утворення пор та структурний колапс вуглецевих сфер (BC) за високих концентрацій КОН (вище 2,5 М): проникнення/інтеркаляція $*K^+$ у вуглецеву сферу (а); утворення наскрізних та сліпих пор (b); спотворення структури сфери внаслідок з'єднання наскрізних пор (с) [111]

Можливі реакції, які можуть відбуватися під час процесу активації гідроксидом калію, представлені наступними рівняннями [139, 140]:



Вуглецевий матеріал, активований гідроксидом калію, окислюється в лужному середовищі з високим вмістом кисню [113]. При сильній активації з великою кількістю КОН атоми вуглецю видаляються з внутрішньої структури вуглецю, а площа поверхні збільшується з утворенням пористої структури. Кисневі функціональні групи як активні центри здатні взаємодіяти з іншими молекулами в адсорбційних застосуваннях. Зі збільшенням температури активації гідроксиду калію площа поверхні АВМ та кількість кисневих груп активованого вуглецю збільшуються [141]. Як правило, зі збільшенням співвідношення просочення гідроксидом калію до вуглецю площа поверхні АВМ збільшується, але якщо кількість гідроксиду калію приблизно у вісім разів більша, стінки між порами, що утворюються на АВМ, ще більше руйнуються, тому площа поверхні зменшується. Збільшення концентрації активатора гідроксиду калію, дегідратація та деградація мезопор і їх перетворення на більші пори, ймовірно, призводять до зниження адсорбційної здатності АВМ. Реакції вуглецю з КОН-активатором представлено наступним рівнянням [111]:



Механізм реакції гідроксиду калію схематично представлено на рис. 2.3. У цьому механізмі гідроксид калію перетворюється на K_2O на початку процесу дегідратації (крок 1), а потім K_2O перетворюється на металевий калій (крок 2).

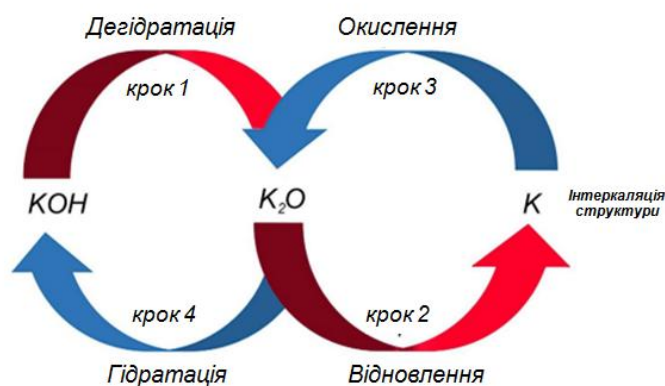


Рис 2.3. Механізми активації в КОН [111]

Вільний калій потім проникає крізь шари графену та викликає їх структурне розширення. Крім того, після серії реакцій під час активації гідроксидом калію, окислення (крок 3) та гідратації (крок 4) утворюються різні сполуки калію. Отриманий вуглецевий матеріал промивають 13% водним розчином соляної кислоти для видалення залишків K, K₂O, K₂CO₃ та KOH з шарів графену. Однак карбонат калію розкладається під час процесу активації, і виділяється CO₂. Реакція між активуючим агентом та прекурсором вуглецевого матеріалу призводить до розкладання летких органічних сполук, утворюючи таким чином пористу поверхню на поверхні зразків АВМ [111, 134].

У механізмі утворення пор шляхом фізичного змішування твердий активуючий агент, такий як гранули KOH, змішується з прекурсором АВМ, і під час процесу окислення вуглецю KOH перетворюється на металевий калій та карбонат. У методі просочення, де на першому етапі активуючим агентом є водний розчин KOH, а прекурсор вуглецю у твердій формі, KOH розкладається згідно наступного рівняння [142]:



Іони лужних металів мають здатність зв'язуватися з різними матеріалами. У водних розчинах іони калію розподілені хаотично та вільно рухаються. Під час активації, це призводить до утворення пор у структурі АВМ. Потім, на стадії промивання, іони калію видаляються з активованого матеріалу [134].

Візуально схема отримання нанопористих вуглецевих матеріалів представлена на рис.2.4. АВМ отримували методом термохімічної активації шкаралупи горіха з подальшою обробкою KOH та високотемпературним прожарюванням, після чого матеріал піддавали додатковій термічній активації в окиснювальному середовищі. Було отримано три серії зразків (LH, LD, LF), активованих при 400, 450 та 500 °C відповідно, що дало змогу дослідити вплив температури та тривалості активації на розвиток пористої структури.

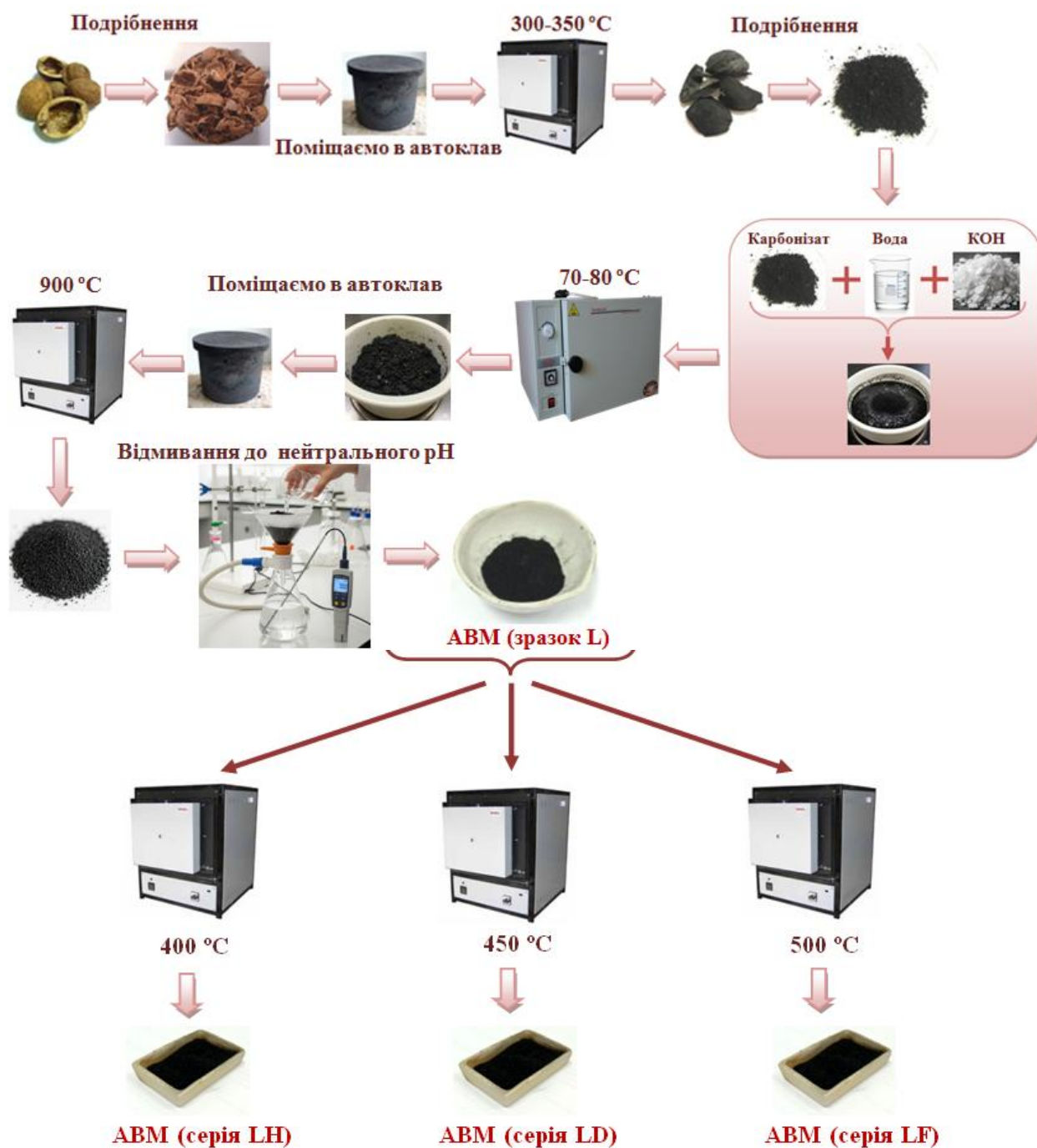


Рис. 2.4. Схема отримання АВМ

2.3. Використання адсорбції азоту для дослідження пористої структури активованих вуглецевих матеріалів

Пористі матеріали можуть бути утворені кількома способами, серед яких наступні три є найважливішими: у першому випадку, пори можуть бути

невід'ємною складовою кристалічних структур (наприклад, цеоліти). Такі внутрішньокристалічні пори, як правило, мають молекулярні розміри та призводять до дуже регулярних мереж, які часто описуються як «структурна» пористість; по-друге, пори можуть утворюватися шляхом упакування та подальшої консолідації дрібних частинок, як це може відбуватися в деяких неорганічних гелях та кераміці. Ці процеси були визначені [66] як «конститутивні», оскільки кінцева структура залежить від початкового розташування первинних частинок та їх розміру; третій шлях визначається як «субстракційний», оскільки певні елементи початкової структури вибірково видаляються для створення пор. Приклади включають утворення пористих оксидів металів шляхом термічного розкладання гідроксидів, пористих стекл шляхом хімічного травлення, активованого вугілля шляхом контрольованого піролізу, керамічних пінних мембран шляхом випалювання полімеру (наприклад, поліуретану), оксиду алюмінію шляхом анодного окислення алюмінію для утворення орієнтованих циліндричних пор з вузьким розподілом розмірів [143].

Основні характеристики, які використовуються для опису пористих тіл, особливо у контексті адсорбційних методів (наприклад, ізотерми азоту), охоплюють геометричні, структурні та функціональні параметри. Ключовими з них є: пористість, питома площа поверхні, розмір пор та ін.

Пористість визначається як частка ε – відношення об'єму пор V_p виявлених за допомогою використаного методу, до загального об'єму V зразка:

$$\varepsilon = V_p / V \quad (2.7)$$

Значення цієї частки залежить від методу, що використовується для визначення видимого об'єму V (наприклад, геометричного чи витіснення рідини), та від методу, що використовується для оцінки об'єму пор V_p . Деякі методи (наприклад, методи, що використовують газ або рідину) мають доступ лише до «відкритих пор» (через пори та/або сліпі пори), тоді як інші можуть мати доступ також до «закритих пор» (наприклад, методи, що використовують розсіювання випромінювання). Крім того, для будь-якого даного методу ε

залежатиме від розміру молекулярного зонда (витіснення рідини, адсорбції) або від масштабу вимірювання (стереологія). Ця остання концепція широко розроблена в теорії та методах, що включають фрактальний аналіз. Слід також зазначити концепцію недоступних або «латентних пор», що відповідають відкритим порам з шириною пор, меншою за розмір молекули-зонда [144].

Питома площа поверхні визначається як доступна площа твердої поверхні на одиницю маси матеріалу. Вона також залежить від використаного методу та розміру використовуваного зонда (наприклад, адсорбату). Записане значення також залежатиме від припущень, властивих спрощеним моделям, що застосовуються для інтерпретації експериментальних даних. Це врахування має особливе значення для матеріалів, що містять мікропори.

Розмір пор, або точніше ширина пор – це відстань між двома протилежними стінками пори. Розмір пор є надзвичайно важливою характеристикою для АВМ. Проблеми, що виникають при визначенні площі поверхні, ще більше ускладнюються тим фактом, що форма пор, як правило, дуже неправильна, що призводить до різноманітних визначень «розміру». Більше того, пористі системи зазвичай складаються з взаємопов'язаних мереж, і результати залежатимуть від послідовності, в якій метод отримує доступ до пор. Частково саме з цієї причини кількісні описи систем пор зазвичай базуються на модельних структурах. IUPAC рекомендує наступну класифікацію розмірів пор на основі середньої ширини пор [66]: 1) макропори: ширина > 50 нм; 2) мезопори: ширина від 50 до 2 нм; 3) мікропори: ширина < 2 нм (супермікропори 0,7 нм, ультрамікропори $< 0,7$ нм). Це визначення базується на різних фізичних явищах адсорбції газів у порах різного розміру. Адсорбційні взаємодії адсорбатів сильніші в мікропорах і змінюють об'ємні властивості (густину, поверхневий натяг) адсорбованих рідин. Максимальний розмір ультрамікропор відповідає товщині подвійного шару молекул азоту, адсорбованих на твердій поверхні.

Зазвичай пори в матеріалі не мають однакового розміру, а існують у вигляді розподілу розмірів, який може бути досить широким. Розподіл

розмірів пор класично представлений похідними dS_p/dr_p або dV_p/dr_p як функція r_p (радіуса пори), де S_p та V_p – це відповідно площа стінки та об'єм пор. В даному випадку вважається, що пори є циліндричними. В інших випадках r_p слід замінити шириною [143].

Якщо пори мають складну або нерівномірну форму, то використовують поняття середнього гідралічного радіусу пори r_H , який для пористого твердого тіла визначається за співвідношенням:

$$r_H = V_p / S, \quad (2.8)$$

де V_p – об'єм пор, визначений при насиченні, а S – площа поверхні, наприклад, визначена методом BET (Brunauer, Emmet, Teller), r_H теоретично можна пов'язати із середньою шириною пор w за допомогою співвідношення:

$$w = 2\eta r_H, \quad (2.9)$$

де η – коефіцієнт форми пор ($\eta = 1; 1,4; 2; 3$ відповідно для щілиноподібних пор, пустот між хаотично упакованими сферами, циліндричних пор та сферичних пор) [145].

Коефіцієнт звивистості або звивистість τ вперше був введений Карманом у 1937 році [146] стосовно напрямку, що відповідає заданому макроскопічному потоку. Його визначали як квадрат відношення «ефективної середньої довжини шляху» в пористому середовищі L_e до найкоротшої відстані L , вимірної вздовж напрямку макроскопічного потоку:

$$\tau \equiv (L_e / L)^2, \quad (2.10)$$

Для циліндричних перпендикулярних пор звивистість дорівнює одиниці. Для складніших пористих структур звивистість зазвичай вища [147]. У випадку звивистості, яка пов'язана з коефіцієнтами дифузії та пористістю ε , звивистість τ виражається як:

$$\tau = \varepsilon D_p / D_{eff}, \quad (2.11)$$

де D_p – коефіцієнт дифузії в порі (см²/с), а D_{eff} – ефективний коефіцієнт дифузії (см²/с).

Слід зазначити, що для характеристики морфології АВМ є важливими такі параметри як шорсткість поверхні, анізотропія пор та зв'язність пористої мережі [143]. Концепції перколяції та фрактальної геометрії також представляють інтерес для кращого опису статистичних та випадкових структур багатьох пористих твердих тіл [143, 147, 148].

Однією з важливих, але часто нечітко визначених змінних у характеристиці пористих шарів є форма (або геометрія) пор. Для інтерпретації результатів характеристики та співвіднесення розміру пор з фізичними моделями часто необхідно робити припущення щодо геометрії пор (рис. 2.5).

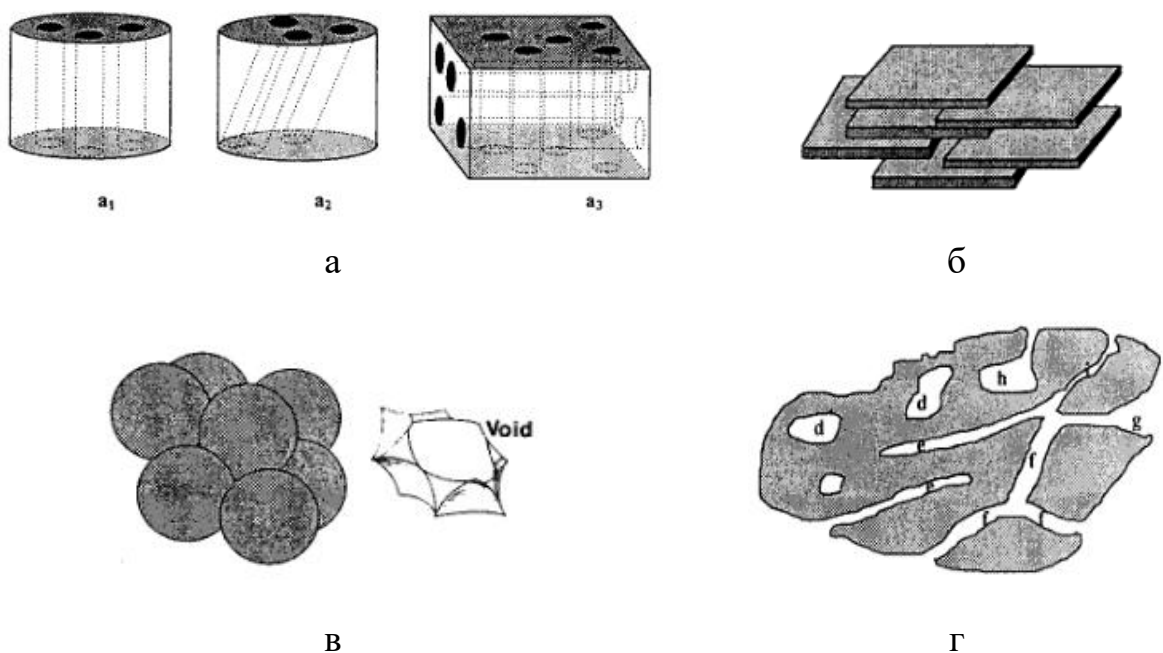


Рис. 2.5. Деякі ідеалізовані структури пор: а) – циліндричні пори (a_1 , a_2 : паралельні пересічні капіляри; a_1 : $\tau = 1$; a_2 : $\tau > 1$; a_3 : непаралельні пересічні капіляри; б) – щілиноподібні пори; в) – порожнини між упакованими сферами; г) – закриті пори (d); сліпі пори (e); відкриті пори (f); лійка (g); чорнильниця (h); пори зі звуженнями (i) [143]

Класичні прості описи пор включають циліндричні, щілинні або сферичні форми. Просту геометрію форми пор можна вважати близькою до реальності в деяких конкретних випадках, таких як, наприклад, активований вуглець (щілини), мембрани з оксиду алюмінію (циліндри), деякі цеоліти (призми, порожнини тощо) [143].

Найбільш використовуваним фізичним методом для визначення характеристик пористої структури матеріалів, зокрема, питомої поверхні, загального об'єму пор та розподілу пор за розмірами є метод азотної порометрії, також відомий як адсорбція азоту або газова адсорбційна порометрія. Цей метод особливо ефективний для аналізу мікро- та мезопор. Метод ґрунтується на явищі фізичної адсорбції газоподібного азоту на поверхні пористого матеріалу при низьких температурах (зазвичай температура рідкого азоту, близько -196°C). При цих умовах азот конденсується (скраплюється) у порах зразка [149].

Метод азотної порометрії включає наступні етапи проведення аналізу: 1) підготовка зразка, що включає його сушку та дегазацію (вакуумування при підвищеній температурі) для видалення будь-яких адсорбованих газів або вологи з поверхні пор. Це забезпечує точність вимірювань, оскільки будь-які залишки можуть вплинути на адсорбцію азоту; 2) охолодження зразка – зразок поміщається в спеціальну камеру, яка охолоджується до температури рідкого азоту; 3) адсорбція азоту – азот поступово подається в камеру, а його тиск повільно підвищується. При низьких тисках азот адсорбується на внутрішніх поверхнях пор, утворюючи мономолекулярний шар, а потім багатомолекулярні шари (рис. 2.6).

При подальшому підвищенні тиску, коли відносний парціальний тиск (P/P_0 , де P – поточний тиск, а P_0 – тиск насиченої пари азоту при даній температурі) досягає певного значення, починається капілярна конденсація – азот скраплюється та повністю заповнює пори (спочатку найменші, а потім більші); 4) десорбція азоту – після досягнення насичення (коли всі пори заповнені), тиск азоту повільно знижується. Це призводить до десорбції (вивільнення) азоту з пор. Десорбція відбувається спочатку з більших пор, потім з менших (рис. 2.6). Криві адсорбції та десорбції зазвичай не збігаються, утворюючи так звану петлю гістерезису, яка надає додаткову інформацію про форму та геометрію пор; 5) збір даних – впродовж всього процесу адсорбції та десорбції реєструються об'єм адсорбованого / десорбованого азоту при

відповідних значеннях тиску. Ці дані формують ізотерму адсорбції-десорбції;

б) обробка даних – отримані ізотерми обробляються за допомогою різних математичних моделей та теорій, таких як: метод BET (використовується для розрахунку питомої поверхні матеріалу), метод BJH (Barret, Joyner, Hallenda) – застосовується для визначення розподілу об'єму пор за розмірами в області мезопор, теорії DFT (Density Functional Theory – теорія функціоналу густини) – використовуються для більш точного аналізу мікропор і мезопор, враховуючи складніші взаємодії.

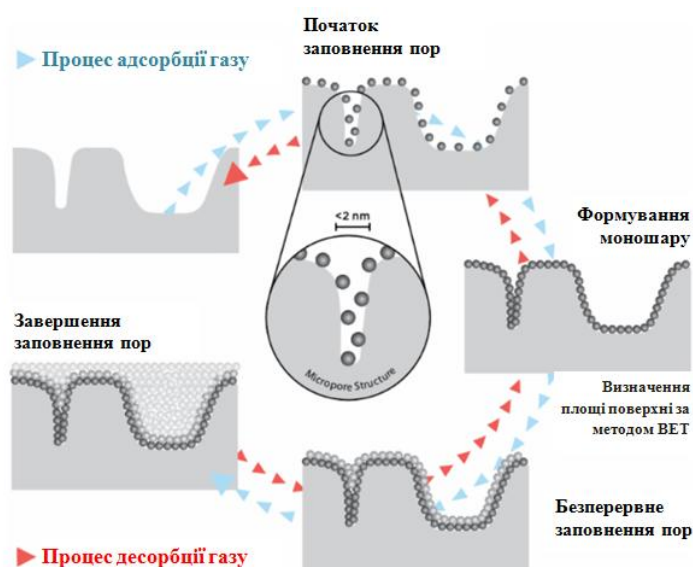


Рис. 2.6. Схематичне зображення деяких етапів аналізу методом азотної порометрії [150]

Як зазначено вище, ізотерми адсорбції та десорбції інертного газу (N_2 при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) на дегазованому зразку визначаються як функція відносного тиску ($P_{rel} = P/P_0$). Ізотерма адсорбції визначається шляхом вимірювання кількості газу, адсорбованого для кожного значення P/P_0 , гравіметричним або волюметричним методом. Ізотерма адсорбції починається при низькому відносному тиску. При певному мінімальному тиску найменші пори будуть заповнені рідким азотом. При подальшому підвищенні тиску будуть заповнені більші пори, і поблизу тиску насичення заповняться всі пори. Загальний об'єм

пор (V_{Σ}) – сумарний об'єм усіх пор у зразку ($\text{см}^3/\text{г}$) – визначається кількістю газу, адсорбованого поблизу тиску насичення. Десорбція відбувається, коли тиск знижується порівняно з тиском насичення. Більшість ізотерм сорбції можна розділити на шість типів [143, 149]. Через капілярну конденсацію багато мезопористих систем демонструють чітку адсорбційно-десорбційну поведінку, яка призводить до характерних петель гістерезису (ізотерми типу IV та V), форма яких пов'язана з формою пор. Ізотерми I типу, що характеризуються плато при високому парціальному тиску, характерні для мікропористих зразків. Типова ізотерма, що представляє мезопористий зразок, наведена на рис. 2.7 зі схематичним зображенням етапів адсорбції.

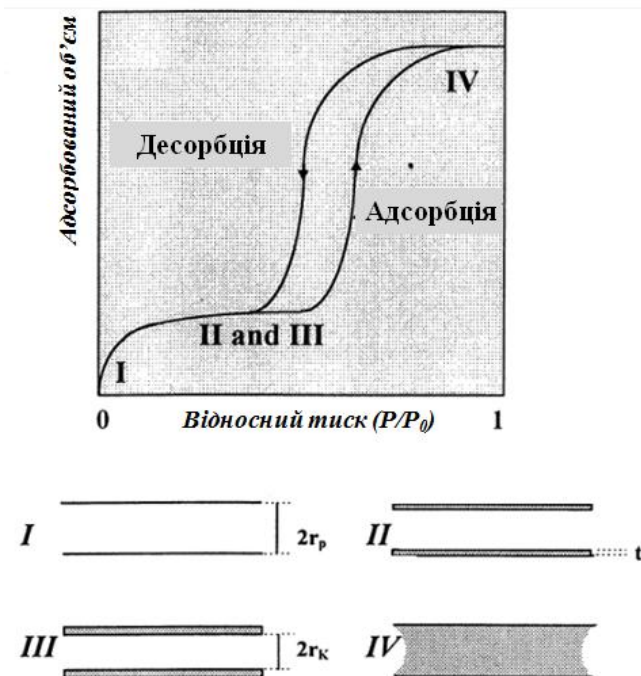


Рис. 2.7. Типова ізотерма адсорбції / десорбції для мезопористого зразка, що показує відповідні етапи адсорбції [143]: r_p – радіус пори; r_k – радіус Кельвіна; t – товщина t -шару.

Розрахунки розміру мезопор зазвичай проводяться за допомогою рівняння Кельвіна:

$$\ln(P/P_0) = -f\gamma V / r_k RT, \quad (2.12)$$

де f – геометричний коефіцієнт, що залежить від форми меніска, утвореного рідиною в капілярі ($f=1$ для щілиноподібних пор, $f=2$ для циліндричних пор);

γ – поверхневий натяг рідкого конденсату при абсолютній температурі T ; V – молярний об'єм рідини при абсолютній температурі T ; а r_K – радіус Кельвіна, кількісна характеристика капіляра (радіус циліндра або ширина щілини).

Радіус пори r_p циліндричної пори можна розрахувати за формулою:

$$r_p = r_K + t, \quad (2.13)$$

де t – товщина адсорбованого шару пари в порах до початку капілярної конденсації. Для щілини з паралельними сторонами ширина щілини w_p визначається як

$$w_p = r_K + 2t. \quad (2.14)$$

Рівняння Кельвіна корисне для розрахунку розподілу об'єму та площі пор як функції діаметра пор у мезопористому діапазоні (ізотерми IV типу). В цьому випадку можна використати методом ВЈН, який враховує відкриті циліндричні пори та може бути застосований до гілки десорбції. Тим не менш, рівняння Кельвіна базується на термодинамічних міркуваннях, які не є дійсними для мікропор і дійсні лише для більших мезопор [151]. Моделі адсорбції типу Кельвіна завищують тиск заповнення мікропор і є ненадійними для визначення розподілу розмірів пор нижче 7,5 нм [152].

Спрощена теорія BET, дійсна для відносного тиску від 0,05 до 0,35, дозволяє розрахувати питому площу поверхні (S_{BET}) твердих речовин та оцінити взаємодію між твердою речовиною та парою (за значенням константи C). Рівняння BET переважно застосовується для ізотерм II та IV типу. Питомі площа поверхні, отримана з ізотерм I типу, не має фізичного сенсу, оскільки поняття моношару не застосовується у випадку мікропор [151]. Теорія BET дозволяє розрахувати питому площу поверхні матеріалу шляхом аналізу об'єму газу, необхідного для утворення єдиного мономолекулярного шару на всій доступній поверхні, на основі даних про багат шарову фізичну адсорбцію газу при низьких температурах. Рівняння BET пов'язує об'єм адсорбованого газу (V) з відносним тиском (P/P_0):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad (2.15)$$

де V – об'єм адсорбованого газу при заданому P , V_m – об'єм газу, необхідний для утворення мономолекулярного шару на всій поверхні адсорбенту (це ключовий параметр, який дозволяє визначити площу поверхні), C – безрозмірна константа BET, пов'язана з різницею між теплотою адсорбції першого шару (Q_1) та теплотою зрідження (Q_L). Велике значення C вказує на сильну взаємодію адсорбат-адсорбент [153].

Для визначення питомої поверхні з експериментально отриманої ізотерми адсорбції (залежність V від P/P_0) будують лінійний графік, відкладаючи $P/V(P_0 - P)$ по осі Y відносно P/P_0 по осі X . У певному діапазоні відносних тисків (зазвичай P/P_0 від 0,05 до 0,35 для азоту) спостерігається лінійна залежність. З нахилу (slope) та перетину (intercept) цієї лінійної ділянки розраховують значення V_m та C . Знаючи V_m (об'єм газу в моношарі) та площу, яку займає одна молекула адсорбату (A_m , наприклад, для азоту $A_m = 0,162 \text{ нм}^2$), можна розрахувати питому площу поверхні:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot V_A \cdot A_m}{V_{\text{мол}}}, \quad (2.16)$$

де N_A – число Авогадро, $V_{\text{мол}}$ – молярний об'єм газу при нормальних умовах [153].

Найпростішим методом визначення об'єму мікропористого зразка є t -метод de Boer. Цей метод порівнює ізотерми пористих твердих тіл зі стандартними ізотермами, отриманими з непористими еталонними твердими тілами подібного складу. На рис. 2.8 показано типові t - та α_s -діаграми.

В оригінальному t -методі адсорбована кількість відображається на графіку відносно t , що є товщиною багат шарового шару, розрахованою за стандартною ізотермою. Будь-яке відхилення форми заданої ізотерми від стандартної виявляється як відхилення « t -діаграми» від лінійності. Для оцінки мікропористості товщина багат шарового шару не має значення, тому було

запропоновано замінити її на $\alpha_s = n_a / n_a^s$, де n_a^s – кількість, адсорбована при фіксованому $P/P_0 = s$ [143]. Зазвичай s встановлюється на рівні 0,4 (що є межею між мезо- та мікропорами).

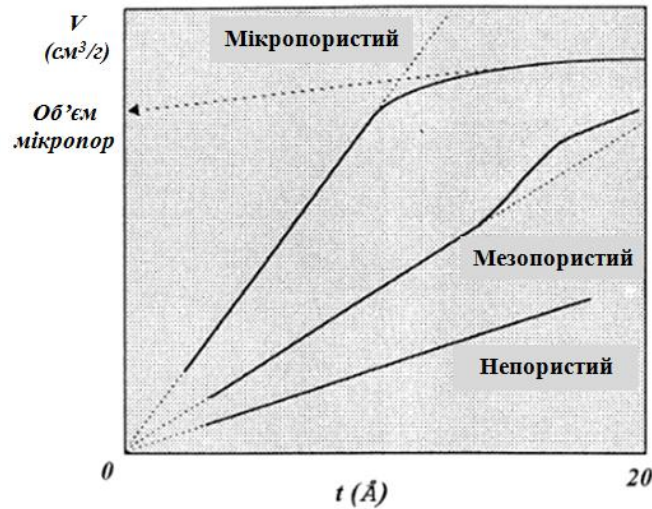


Рис. 2.8. Типові графіки, отримані з ізотерм адсорбції на мезопористих, мікропористих та непористих зразках [143]

Одним із підходів для оцінки фрактальної розмірності пористої поверхні на основі адсорбційних ізотерм є метод Френкеля-Хелсі-Хілла – ФНН (Frenkel-Halsey-Hill). Метод ФНН базується на статистичній термодинаміці процесу адсорбції тонких плівок газу на нерівній (фрактальній) поверхні. Відповідна модель описує залежність об'єму адсорбованого газу від відносного тиску [153, 154]:

$$\ln V = A \cdot \ln \left[\ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] + B, \quad (2.17)$$

де V – об'єм адсорбованого газу при відносному тиску P/P_0 , P_0 – тиск насиченої пари при заданій температурі, A , B – константи, що залежать від структури поверхні та температури.

Для фрактальних поверхонь величина A у рівнянні ФНН пов'язана з фрактальною розмірністю поверхні D_f :

$$D_f = A + 3. \quad (2.18)$$

Якщо $D_f = 2$, то поверхня гладка, як у Евклідовій геометрії, при $D_f > 2$ – поверхня фрактальна (шорстка) і максимально допустиме значення для поверхні – $D_f < 3$ [155, 156].

Методика аналізу фрактальної розмірності поверхні полягає у побудові ізотерми адсорбції, перетворення даних – побудова графіка залежності $\ln V$ від $\ln(\ln(P_0/P))$ та лінійній апроксимації (нахил прямої A дозволяє визначити фрактальну розмірність D_f). Область побудови графіка зазвичай обирають у межах відносного тиску $P/P_0 = 0,05$ до $0,3$, що відповідає моношаровій та мультимолекулярній адсорбції. Слід зазначити, що при дослідженні пористих матеріалів даний метод має деякі особливості, зокрема застосовується переважно до мікро- і мезопористих матеріалів.

2.4. Застосування малокутового X-променевого розсіювання та флуоресцентного аналізу для дослідження пористої структури активованих вуглецевих матеріалів

Активований вуглець – це високоефективний адсорбент з розвиненою пористою структурою. Малокутове X-променеве розсіювання (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) є дуже цінним інструментом для дослідження його пористості, оскільки дозволяє охарактеризувати пори в широкому діапазоні розмірів (1 до 100-200 нм), які можуть бути недоступні для інших. Цей метод дозволяє дослідити розподіл розмірів пор, поверхню пор та фрактальну геометрію, ступінь агрегації, форма пор тощо.

Основний принцип методики полягає у тому, що коли рентгенівське випромінювання проходить крізь зразок, воно розсіюється на електронних неоднорідностях. У випадку SAXS, до уваги береться розсіювання під дуже малими кутами (від сотих градуса до кількох градусів). Це розсіювання відбувається внаслідок відмінностей в електронній густині між різними областями зразка (наприклад, між порами та твердою матрицею, або між наночастинками та дисперсійним середовищем). Процес вимірювання

включає наступні етапи: 1) монохроматичний рентгенівський пучок проходить крізь зразок, 2) розсіяне випромінювання реєструється детектором, 3) інтенсивність розсіювання $I(s)$ вимірюється як функція вектору розсіювання s , який пов'язаний з кутом розсіювання 2θ та довжиною хвилі рентгенівського випромінювання λ за формулою:

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta), \quad (2.19)$$

де θ – це половина кута розсіювання [157].

Аналіз кривої $I(s)$ дозволяє отримати структурну інформацію. Використовуючи закон Гін'є, можна обчислити радіус гірації та оцінити середній радіус пор матеріалу. Для малих значень s (що відповідає великим розмірам неоднорідностей), інтенсивність розсіювання може бути апроксимована:

$$I(s) \approx I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 s^2}{3}\right), \quad (2.20)$$

де R_g – радіус гірації, що характеризує розмір частинок. Для великих значень s (що відповідає малим розмірам неоднорідностей або поверхням), інтенсивність розсіювання спадає за законом:

$$I(s) \approx \frac{C}{s^4}, \quad (2.21)$$

де C – константа, пов'язана з площею поверхні розділу фаз. Закон Порда вказує на наявність різких меж розділу фаз. Відхилення від q^{-4} можуть свідчити про фрактальну геометрію поверхонь [157, 158].

У роботі експериментальні SAXS-спектри отримували на автоматизованому X-променевому дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія).

X-променевий флуоресцентний аналіз (X-ray Fluorescence, XRF) – це неруйнівний аналітичний метод, що використовується для якісного та кількісного визначення елементного складу матеріалів. Він базується на взаємодії X-променевого випромінювання з атомами зразка, що призводить до

флуоресцентного випромінювання, з характерною для кожного елемента довжиною хвилі, оскільки кожен хімічний елемент має унікальну електронну структуру, і при збудженні він випромінює X-промені з характерною (специфічною для елемента) енергією та інтенсивністю [159].

XRF дозволяє провести якісний і кількісний аналіз досліджуваного матеріалу, а саме визначити, які елементи є у зразку (від Na до U) та визначити вміст (в масових або атомних %) за допомогою калібрувальних кривих або методів внутрішнього стандарту. Проте він має і ряд обмежень, зокрема XRF не чутливий до легких елементів (H, He, Li, Be, B, C – погано виявляються або не виявляються), не завжди точний без калібрувальних стандартів, є поверхневим методом (аналітична глибина – кілька десятків мкм).

У роботі за допомогою XRF-методу проводили елементний аналіз з використанням аналізатора "EXPERT 3L"(Україна). "EXPERT 3L" дозволяє визначати хімічні елементи в широкому діапазоні – від Магнію з до Урану та забезпечує кількісне визначення елементів у надзвичайно широкому діапазоні концентрацій: від 0,005% до 100%. Висока чутливість приладу підтверджується низькими межами виявлення, які становлять 1-10 ppm (часток на мільйон). Це дозволяє виявляти навіть дуже невеликі кількості елементів. Аналізатор підходить для роботи з однорідними монолітними та порошкоподібними об'єктами. Система продування коліматорних каналів гелієм є важливою особливістю, яка підвищує чутливість до легких хімічних елементів, таких як Натрій, Магній, Алюміній та Силіцій. У роботі зольний залишок, отриманий після повного вигорання органічної фази при температурі 1000 °C, було використано для визначення вмісту неорганічних компонентів у отриманому вуглецевому матеріалі (табл. 2.1).

Зольний аналіз дозволив ідентифікувати присутні оксиди металів, які утворюються внаслідок термічної деструкції сировини та залишаються в структурі матеріалу у вигляді домішок. У табл. 2.1 наведено концентрації основних хімічних сполук у золі, їх масову частку, а також обчислену концентрацію кожної сполуки у складі вуглецевого матеріалу.

Таблиця 2.1.

Вміст хімічних сполук в вуглецевому матеріалі

Хімічна сполука	Концентрація сполуки в золі, %	Маса сполуки в золі, мг	Концентрація сполуки в вуглецевому матеріалі, %
Al_2O_3	3,032	5,49	0,164
SiO_2	1,544	2,79	0,083
K_2O	27,288	49,39	1,474
CaO	15,363	27,81	0,830
Cr_2O_3	0,637	1,15	0,034
Ni_2O_3	0,224	0,41	0,012
MnO_2	0,297	0,54	0,016
Fe_2O_3	50,33	91,10	2,719
CuO	0,885	1,60	0,048
SO_3	0,248	0,45	0,013
SrO	0,095	0,17	0,005

Варто зазначити, що порівняно висока концентрація оксиду калію (K_2O) у золі (27,3 %) пов'язана зі специфікою методу синтезу активованого вуглецю, зокрема застосуванням гідроксиду калію як активатора. При цьому в остаточному вуглецевому матеріалі його частка становить близько 1,47 %, що свідчить про неповне вилучення залишків активатора після синтезу.

Основним компонентом золи є оксид заліза (Fe_2O_3), частка якого у вуглецевому матеріалі становить близько 2,7%. Це може свідчити про присутність у сировині домішок заліза або використання обладнання, з якого могли мігрувати залізовмісні частинки.

Інші виявлені оксиди, такі як Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , а також мікродомішки CuO , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 та SO_3 , мають значно менші концентрації. Їх присутність свідчить про залишковий мінеральний склад сировини або побічні продукти хімічної взаємодії під час термічної активації. У цілому, вміст неорганічних домішок у дослідженому вуглецевому матеріалі є помірним і не перевищує критичних меж для більшості електрохімічних або сорбційних застосувань.

2.5. Особливості методу Раман-спектроскопії для дослідження активованих вуглецевих матеріалів

Раманівська спектроскопія, або комбінаційне розсіяння світла (КРС), є потужним неруйнівним методом для дослідження активованих пористих матеріалів, особливо вуглецевих. Вона дозволяє отримати детальну інформацію про їхню структуру, хімічний склад та інші властивості, які впливають на їх функціональність. КРС є незамінним інструментом для глибокого розуміння структури та властивостей активованих пористих матеріалів, що дозволяє вдосконалювати їхнє виробництво та розширювати сфери застосування.

Технологія КРС полягає в опроміненні зразка монохроматичним світлом (лазером) та подальшому аналізі світла, яке розсіялося. Принцип дії раманівського спектрометра схематично представлено на рисунку 2.9.

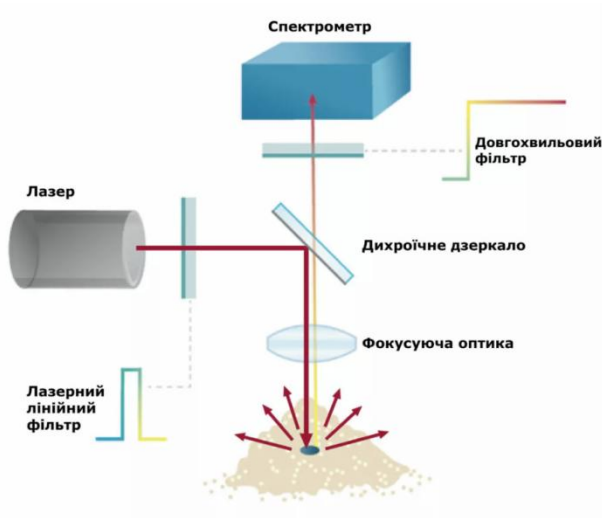


Рис. 2.9. Схематичне зображення принципу дії раманівського спектрометра [161]

Раманівський спектрометр має три ключові компоненти: 1) лазер – слугує джерелом збудження, забезпечуючи високоінтенсивне світло. Це необхідно, оскільки раманівське розсіювання є дуже рідкісним явищем (один випадок на мільйон), і висока інтенсивність лазера компенсує цю низьку ймовірність, дозволяючи отримати достатній для виявлення сигнал;

2) інтерфейс для зразка – оптичний «міст» між лазером, зразком і спектрометром, який забезпечує правильне освітлення зразка і ефективний збір цінного раманівського сигналу – це оптика, яка спрямовує лазерний промінь на зразок та збирає слабке раманівське випромінювання, передаючи його до спектрометра. Зазвичай використовується довгохвильовий дихроїчний фільтр, який відображає лазерне випромінювання на зразок і пропускає розсіяне раманівське світло до спектрометра; 3) спектрометр – захоплює та виявляє все світло, передане інтерфейсом зразка, формуючи раманівський спектр. Для ефективної роботи він повинен мати достатній діапазон, силу сигналу та високу оптичну роздільну здатність. Важливими характеристиками є висока чутливість, добре співвідношення сигнал/шум та висока потужність збору світла. Побудова графіка залежності інтенсивності світла, яке змінило свою частоту після взаємодії з зразком, від частоти (раманівський зсув) утворює Раман-спектр (рис. 2.10). Цей спектр складається з піків різної інтенсивності, кожен з яких відповідає певній частоті (і, відповідно, певному типу молекулярних коливань або хімічних зв'язків у зразку). Положення та інтенсивність цих піків дають унікальну «відбиток» зразка, дозволяючи ідентифікувати речовини та вивчати їхню структуру [160].

На рис. 2.10 показано спектри кількох вуглецевих матеріалів та графену [162]. Спільним для всіх цих матеріалів є атомна структура, яка в основному визначається атомами вуглецю, з'єднаними один з одним sp^2 -вуглецевими зв'язками, і саме тому всі спектри інших атомів або хімічних зв'язків з'являються при різних зсувах раманівського розсіювання. Загальні аспекти раманівських спектрів sp^2 -вуглеців можна описати наступним чином [162, 163, 164]: 1) Вуглецеві нанотрубки, зокрема одностінні (SWNT) мають унікальну активну за раманівським розсіюванням моду в околі раманівського зсуву $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$, яка не присутня в жодній іншій вуглецевій структурі і є так званою радіально-дихальною модою – Radial Breathing Mod (RBM) (спектр SWNT на рис. 2.10). Ця коливальна мода існує завдяки циліндричній формі нанотрубки, в якій радіус нанотрубки коливається (як дихання трубки). RBM – це

позаплощинний режим розтягування зв'язків, частота якого обернено пропорційна діаметру SWNT. 2) G-сму́га (Graphitic band) – це режим розтягування C–C зв'язків у площині гексагональної решітки, пік

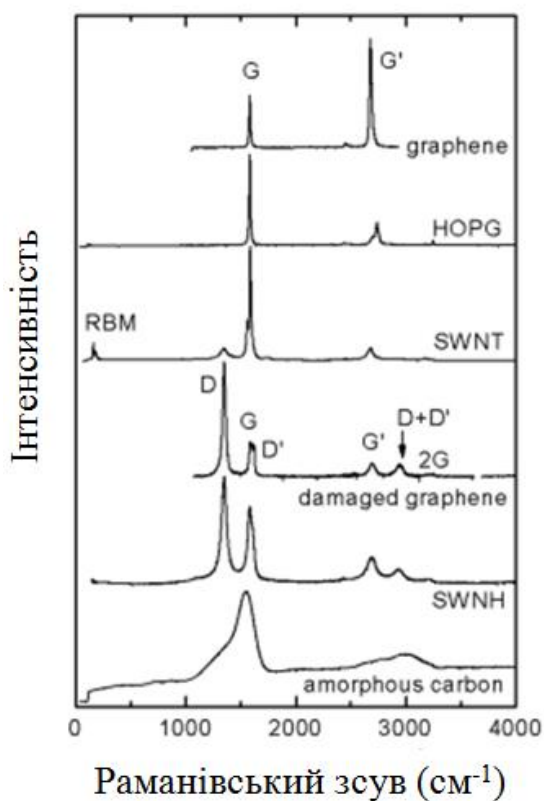


Рис. 2.10. Раман-спектри вуглецевих матеріалів [162]

раманівського розсіювання якого з'являється при 1585 cm^{-1} . G-сму́га зазвичай з'являється у всіх sp^2 вуглецевих матеріалах (рис. 2.10). У чистому графені G-сму́га складається з одного лоренцівського піку. У SWNT G-сму́га розщеплюється на піки G^+ та G^- через ефект деформації, який пов'язаний з кривизною та/або з електрон-фононим зв'язком. Для дефектних вуглецевих матеріалів G-сму́га розширюється через неоднорідність зв'язків та скорочення часу життя фононів. 3) G'-сму́га (або 2D-сму́га) – ще один пік, присутній у спектрах більшості sp^2 вуглецевих матеріалів, що з'являється при 2700 cm^{-1} (рис. 2.10) для лазера з довжиною хвилі 514 нм (точна частота піку G' залежить від енергії лазера збудження [165]. Пік G' пов'язаний з комбінаційним розсіюванням, спричиненим коливальною модою, що характеризується

«диханням» шести атомів вуглецю, що належать до шестикутника в гексагональній решітці графену. Частота коливання дихання фактично становить половину спостережуваного значення (1350 см^{-1}), але мода «дихання» шестикутника не є активною в комбінаційному розсіюванні першого порядку, спостерігаючись лише як обертона, що дозволено комбінаційним розсіюванням. У чистому графені смуга G' складається з одного лоренцівського піку, тоді як у всіх інших структурах sp^2 вуглецю форма лінії деформована. 4) D-смуга (Disorder/Defect band) – якщо гексагональна sp^2 -мережа має дефект, активується компонент першого порядку гексагональної дихальної моди в поєднанні з пружним розсіюванням фотозбудженого електрона дефектом у вигляді піку подвійного резонансу Рамана, який з'являється при 1350 см^{-1} і називається D-смугою (див. три нижні спектри на рис. 2.10). Гострий D-пик на раман-спектрі характерний для пошкодженого графену та одностінних наноріжок (SWNH). Коли структура занадто пошкоджена, як в аморфному вуглеці (найнижчий спектр на рис. 2.10), D- та G-смуги перекриваються одна з одною шляхом розширення. Також активуються інші піки, індуковані дефектами (наприклад, D' та $D+D'$ на рис. 2.10), і вони зазвичай мають слабку інтенсивність порівняно зі смугою D. Смуга G' є обертоном D-моди, і з цієї причини її також називають 2D, хоча вона не має прямого відношення до дефектів.

Наявність певних піків у раманівському спектрі може вказувати на присутність функціональних груп (наприклад, карбонільних, гідроксильних, аміногруп) на поверхні пористого матеріалу, що впливає на його хімічну реакційну здатність та змочуваність. Наприклад, карбонільні групи ($C=O$) зазвичай дають інтенсивні піки в діапазоні $1650\text{--}1780\text{ см}^{-1}$, а гідроксильні групи ($O-H$), пов'язані з коливаннями $O-H$ зв'язків, часто з'являються в області $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (для валентних коливань) або в області $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (для деформаційних коливань). Деформаційні коливання аміногрупи $N-H$ можуть з'являтися в області $1550\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ [166].

КРС також може бути використане для оцінки механічних напружень, що виникають у матеріалі, що важливо для його механічної стабільності. При дослідженні адсорбції КРС дозволяє вивчати взаємодію між поверхнею пористого матеріалу та адсорбованими молекулами, визначати природу адсорбційних центрів та кількісно оцінювати адсорбційну ємність. Швидкий та неруйнівний характер КРС робить її ефективним інструментом для контролю якості активованих пористих матеріалів та оптимізації умов їх синтезу [167].

У роботі раманівські спектри були зареєстровані під Ar^+/Kr^+ лазерним збудженням з довжиною хвилі 457 нм за допомогою раманівського спектроскопа XploRA (HORIBA HoribaJobin-Yvon, Німеччина) з решіткою 1200 штрихів/мм, що забезпечує спектральну роздільну здатність $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$ з роздільною здатністю пікселів CCD-детектора близько $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Потужність падаючого лазера під об'єктивом мікроскопа становила 0,1 мВт. Обробку експериментальних даних (визначення площі та ширини на піввисоті (FWHM) піків) проводили за допомогою програми OriginPro 8.5.

2.6. Основи методів електрохімічних досліджень

Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) – це потужний та розповсюджений електрохімічний метод, що використовується для розуміння повної поведінки системи, як термодинамічно, так і кінетично. Це важливий метод електрохімічного аналізу, що широко застосовується в хімії, матеріалознавстві, фотоніці, клітинній біології, нейронауці, електротехніці та фізиці конденсованого стану. Вольтамперограми надають інформацію про процеси переносу заряду та маси на поверхнях робочих електродів. Потенціометрія – це метод вимірювання електричного потенціалу електрохімічної комірки в статичних умовах, і у вольтамперометрії струм вимірюється при зміні потенціалу між двома електродами [168, 169, 170, 171]. Вимірювання ЦВА проводяться з різними швидкостями сканування (v) в

одинацях мВ/с при постійній густині струму в А/г. Похідна заряду q відносно потенціалу U – це диференціальна ємність C , яка дає відповідну інформацію про процес. Одне із загальних співвідношень між піковим струмом i та швидкістю розгортки v можна описати наступним рівнянням [168]:

$$i(U) = a v^b, \quad (2.22)$$

де параметри a і b є константами, які визначають специфічний характер цієї залежності, зокрема: значення константи a залежить від властивостей конкретного матеріалу, геометрії, а іноді й температури. Вона часто відображає провідність матеріалу або інші транспортні характеристики; b – визначає тип зв'язку між струмом і напругою. Якщо $b=1$, то рівняння має вигляд $i(U) = a v$ – це відповідає закону Ома, де a – провідність. У цьому випадку струм прямопропорційний напрузі, що вказує на омичну поведінку. Якщо $b \neq 1$ (неомічна поведінка) – це означає, що його опір не є постійним, а змінюється залежно від прикладеної напруги. При $b > 1$ – струм зростає швидше з напругою, ніж в омичному матеріалі. Це можна спостерігати в деяких напівпровідниках або пристроях, де інжекція заряду стає ефективнішою при вищих напругах. При $b < 1$ – струм зростає повільніше з напругою. Це може відбуватися в матеріалах з обмеженою кількістю носіїв заряду або там, де механізми транспорту насичуються при вищих напругах.

Внесок, контрольований дифузією, та внесок ємності визначаються шляхом обчислення значення b . Кінетичні характеристики різних наноелектродних матеріалів розраховуються за цим рівнянням. Ми можемо розрізнити матеріали ЕК, псевдоємнісного та акумуляторного типу за значенням b та формою кривої ЦВА (рис. 2.11, а).

Для матеріалів ЕК з ПЕШ крива ЦВА є прямокутною (рис. 2.10, а), а значення b завжди дорівнює 1 [168, 172]. Якщо крива ЦВА зберігає ідеальну прямокутну форму зі збільшенням швидкості розгортки без зміщення анодних піків у позитивну сторону та катодних піків у негативну, це вказує на ємнісну природу матеріалу. Для псевдоємнісних матеріалів крива ЦВА є приблизно

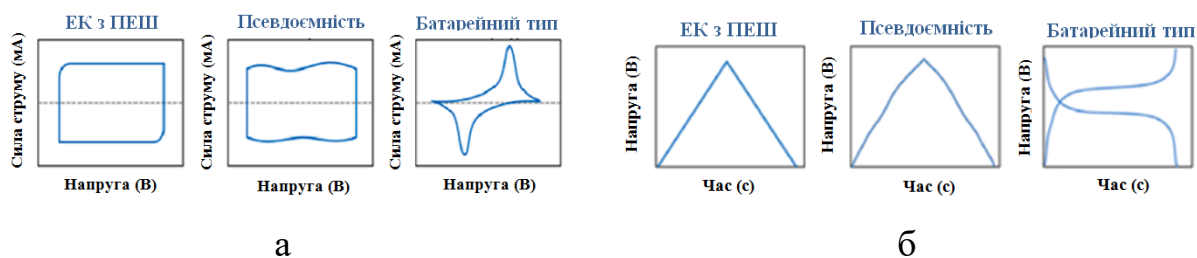


Рис. 2.11. Відмінності форми кривих ЦВА (а) і ГЗР (б) [168]

прямокутною з деякими точками перегину, а значення b близьке до 1 [173]. Одиницею вимірювання ємності є фарад (Ф) – показує здатність накопичувати заряд q . Для матеріалів батареїного типу крива ЦВА має окисно-відновні піки, що демонструє квазіоборотний процес переносу електронів зі значенням b рівним 0,5. Швидкість розгортки для всіх матеріалів низька, оскільки при високій швидкості розгортки омичний внесок відіграє значну роль.

Використовуючи дані ЦВА, можна оцінити питому ємність C_{sp} , густину енергії та густину потужності досліджуваного матеріалу чи виготовлених електродів. Значення C_{sp} високе при нижчій швидкості сканування через достатній час для процесу адсорбції/десорбції іонів електроліту на поверхні електрода. Питому ємність (C_{sp} , Ф/г) можна розрахувати з кривої ЦВА за допомогою рівняння [168]:

$$C_{sp} = \frac{1}{2 \cdot m \cdot \nu \cdot \Delta U} \int_{\nu^-}^{\nu^+} I(U) dU, \quad (2.23)$$

де m (г) – маса активного матеріалу електрода, ν – швидкість сканування, ΔU –

вікно потенціалу та $\int_{\nu^-}^{\nu^+} I(U) dU$ – площа під кривою ЦВА.

Гальваностатичний заряд-розряд (ГЗР) – використовуються для оцінки питомої ємності, густини енергії та потужності. Ці вимірювання проводяться при різних густинах заряду та фіксують зміну потенціалу з часом. Циклічна стабільність визначається кривою ГЗР шляхом вимірювання часу її заряду-розряду. Густина струму та питома ємність мають обернено пропорційну залежність [174]. Для матеріалів ЕК крива ГЗР є лінійною, що вказує на добру

електрохімічну ємнісну природу (рис. 2.11, б) [168, 175]. Для псевдоємнісних матеріалів профілі заряд-розряду мають нелінійну зміну через квазіоборотні фарадеївські реакції [176]. Співвідношення заряд/напруга цих фарадеївських реакцій більше не залишається постійним і змінюється з часом, що дає несиметричну криву. Для матеріалів батарейного типу крива ГЗР має плато. Питома ємність C_{sp} виготовленого електрода з даних ГЗР розраховується за допомогою рівняння [168]:

$$C_{sp} = \frac{2I_m}{U^2} \int_{U^-}^{U^+} U dt, \quad (2.24)$$

де U – робоче вікно напруги, I_m – густина струму в А/г, $\int_{U^-}^{U^+} U dt$ – інтегральна площа. Також можна записати, що:

$$C_{sp} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta U \cdot m}, \quad (2.25)$$

де I , Δt , ΔU , m відповідають струму розряду (А), часу розряду (с), вікну потенціалу (В) та масі активних матеріалів (г) відповідно [168].

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (EIS) – це потужний неруйнівний метод, який вимірює опір електрохімічної системи в широкому діапазоні частот (зазвичай від мГц до МГц) і надає інформацію щодо послідовного опору (R_s), опору переносу заряду (R_{ct}), ємності ПЕШ (C_{dl}) та імпедансу Варбурга (Z_w), створеного дифузією. Імпеданс Z , що дорівнює 10^{10} Ом, є межею вимірювальних можливостей більшості приладів EIS [168, 177]. Загальними елементами електричного кола є резистор ($Z = R$), індуктор ($Z_l = i\omega L$) та конденсатор ($Z_c = 1/i\omega C$). За результатами EIS можна побудувати графіки Найквіста та Боде. На графіку Найквіста дійсна частина імпедансу $Z(\omega) = Z_0(\cos\theta + i\sin\theta)$ відкладена на осі X, а уявна частина – на осі Y. Фазовий кут $\theta = \arg Z$ [168]. Ці графіки можуть містити півкола у високочастотній області, що є характерним для фарадеївських окисно-відновних реакцій або електронної провідності електрода, пряму лінію під кутом 45° на середніх

частотах, пов'язану з молекулярною дифузією, відому як область Варбурга, та пряму лінію під кутом 90° на низькій частоті, що вказує на утворення ПЕШ на поверхні електрода [177]. Явища переносу заряду на межі електрод/електроліт можливі, коли відбувається розширення півкола з області високих до середніх частот. Еквівалентний послідовний опір R_s представлений точкою перетину півкола та дійсної осі. Опір переносу заряду R_{ct} оцінюється шляхом аналізу низькочастотних областей. Його низьке значення забезпечує швидкий механізм переносу заряду. Графік Боде побудовано між ω вздовж осі X та фазовим зсувом θ або $\log Z$ вздовж осі Y. Фарадеївський імпеданс R_F для процесів переносу заряду та дифузії визначається за допомогою рівняння:

$$R_F = R_{ct} + R_w, \quad (2.26)$$

де $R_w = \lambda/\omega^{1/2}$, λ – коефіцієнтом Варбурга.

Ємність ПЕШ (C_{dl}) можна визначається за допомогою рівняння:

$$C_{dl} = \frac{1}{\lambda\omega^{1/2}}, \quad (2.27)$$

де ω – кутова частота в одиницях рад/с [168].

Одним із ключових параметрів, що визначає ефективність активованого вуглецю у високотехнологічних застосуваннях є електропровідність. Електропровідність впливає на кінетику електрохімічних процесів – зокрема, на швидкість переносу заряду між електродом і електролітом. Її обов'язково потрібно враховувати та контролювати при розробці та модифікації вуглецевих матеріалів. Схема комірка для дослідження електропровідних властивостей АВМ методом EIS складається з двох мідних електродів, між якими поміщено вуглецевий зразок (рис. 2.12).

У роботі частотні залежності електричних параметрів та питомі опори і провідність розраховували з урахуванням товщини h і площі поверхні S вуглецевого зразка. Експериментальні дослідження здійснювали за допомогою імпедансного спектрометра AUTOLAB PGSTAT12 (Нідерланди), та програмного забезпечення FRA-2. Вимірювання Z' та Z'' проводилось в

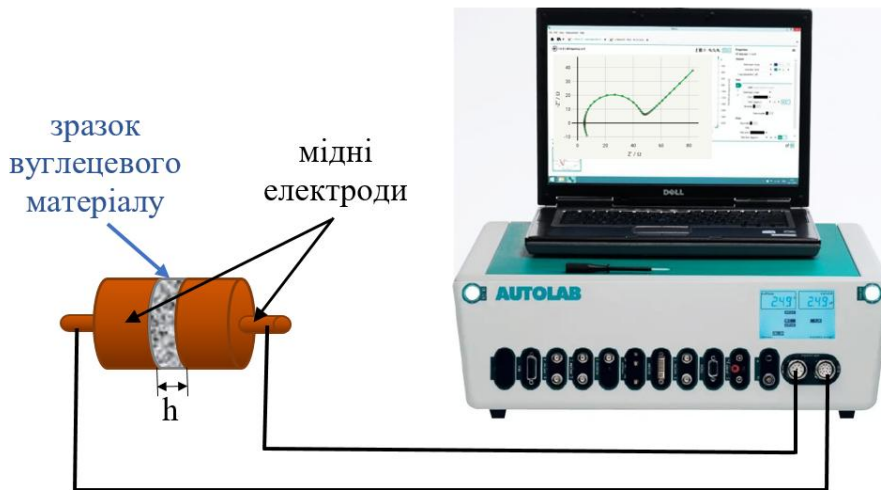


Рис. 2.12. Схема комірки для дослідження електропровідних властивостей АВМ на імпедансному спектрометрі Autolab

діапазоні частот 0,01 Гц ÷ 100 кГц при напрузі 1 мВ. Значення питомих опорів визначали з рівняння $\rho^* = \rho' + j\rho''$, де $\rho' = Z' \cdot \frac{S}{h}$ і $\rho'' = Z'' \cdot \frac{S}{h}$ дійсна та уявна частина комплексного питомого опору відповідно. Дійсну σ' та уявну σ'' складові повної питомої електропровідності σ^* можна обчислити за наступними співвідношеннями: $\sigma' = \frac{\rho'}{|Z^*|^2 (A/d)^2}$ і $\sigma'' = \frac{\rho''}{|Z^*|^2 (A/d)^2}$. [178]. Співвідношення для обчислення повної питомої електропровідності матеріалу має вигляд:

$$\sigma^* = [(\sigma')^2 + (\sigma'')^2]^{1/2}. \quad (2.28)$$

На рис. 2.13 представлено залежність питомої електропровідності від температури та тривалості термічної активації.

Для проведення експерименту зразки вуглецевого матеріалу були попередньо спресовані за тиску 1,5 МПа, оскільки подальше збільшення тиску пресування призводить до несуттєвих відхилень в змінах значень питомої електропровідності. Зі збільшенням часу температурного впливу (рис. 2.13) спостерігається зростання електропровідності, що, ймовірно, зумовлено структурними змінами у вуглецевій матриці. Зокрема, вигорання нестабільних компонентів сприяє ущільненню структури, зменшенню кількості дефектів і

кращій орієнтації графеноподібних доменів, що покращує умови для перенесення заряду.

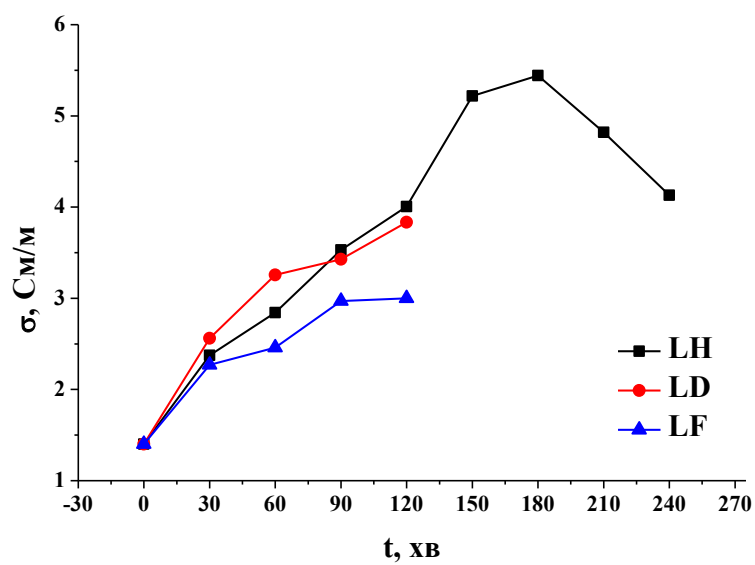


Рис. 2.13. Залежність питомої електропровідності АВМ від температури та тривалості активації

РОЗДІЛ 3. ОТРИМАННЯ І ПОРИСТА СТРУКТУРА ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ

3.1. Синтез та адсорбційні властивості хімічно активованих пористих вуглецевих матеріалів

Високопотужні електрохімічні конденсатори з тривалим терміном служби вважаються найбільш багатообіцяючою альтернативою акумуляторним батареям [179]. Проте нижча густина енергії ЕК обмежує їх широке застосування у промисловому масштабі. Для побудови ЕК з високою густиною енергії потрібно встановити оптимальні умови сумісного функціонування електродного матеріалу з високорозвинutoю площею поверхні та ефективними внутрішніми характеристиками і електроліту з широким робочим вікном напруги [180]. Оптимальним електродним матеріалом є композити на основі нанопористого вуглецевого матеріалу, що працюють за рахунок оборотної адсорбції/десорбції йонів. Дані матеріали характеризуються високою швидкістю заряд/розряду, мають тривалий термін циклювання, а також є сумісними з різними електролітними системами, такими як водні чи органічні електроліти та йонні рідини, які привертають все більшу увагу як основні компоненти для комерційних суперконденсаторів [179, 180, 181]. Будучи основою для виготовлення електродів ЕК, що працюють за принципом заряд/розряду подвійного електричного шару, характеристики пористої структури нанопористих вуглецевих матеріалів впливають на дифузію, транспортування, адсорбцію/десорбцію йонів і, таким чином, на електрохімічні характеристики даних пристроїв [182, 183]. Таким чином, особливо важливо дослідити зв'язок між методом отримання нанопористих вуглецевих матеріалів, структурою пор та електрохімічними характеристиками даних матеріалів, а також поглибити розуміння механізму транспортування йонів електроліту в порах різного розміру. З цією метою, в даному розділі, описано методику отримання декількох серій нанопористих

вуглецевих матеріалів на основі відходів харчової промисловості з контрольованими сорбційними властивостями та вивчено зміни пористої структури внаслідок зміни умов термохімічної активації.

Отримання нанопористих вуглецевих матеріалів здійснювали методом термохімічної активації [184]. На першому етапі, механічно подрібнену шкаралупу із горіха засипали в автоклав і нагрівали до 300-350 °C, при швидкості нагріву 10 °C/хв, та витримували при даній температурі протягом 30 хв. Отриманий карбонізат механічно подрібнювали до фракції 500 мкм та змішували з водою та калій гідроксидом у ваговому співвідношенні 1:1:0,5. Отриману суміш перемішували протягом 30 хв, після чого поміщали у сушильний шкаф і витримували при температурі 70-80 °C протягом 48 год. Після повного висихання отриманий матеріал засипали у автоклав, поміщали у піч і нагрівали до 900°C при швидкості нагріву 10 °C/хв, та витримували при даній температурі протягом 30 хв. Охолодження здійснювали у режимі виключеної печі. Після повного охолодження вуглецевий матеріал відмивали від луку дистильованою водою до нейтрального рН. Таким чином отримано термохімічно активований вуглецевий матеріал серії (L).

Характеристики пористої структури отриманих вуглецевих матеріалів вивчали аналізуючи ізотерми адсорбції/десорбції азоту отримані на приладі Quantachrome Autosorb Nova 2200e при температурі кипіння азоту (-196 °C). Перед вимірюванням досліджувані вуглецеві зразки витримували при температурі 180 °C у вакуумі протягом 18 год.

Типову ізотерму сорбції азоту для отриманого вуглецевого матеріалу представлено на рис. 3.1. Отриману ізотерму можна віднести до II типу за класифікацією IUPAC [66], проте слід відмітити, що відбувається поглинання азоту при дуже низьких тисках ($P/P_0 \rightarrow 0$). Різке поглинання при низьких тисках пояснюється посиленням адсорбентно-адсорбційних взаємодій у вузьких мікропорах (мікропорах молекулярних розмірів), що призводить до заповнення мікропор вже при низькому тиску і є характерним для адсорбції азоту при -196 °C [66].

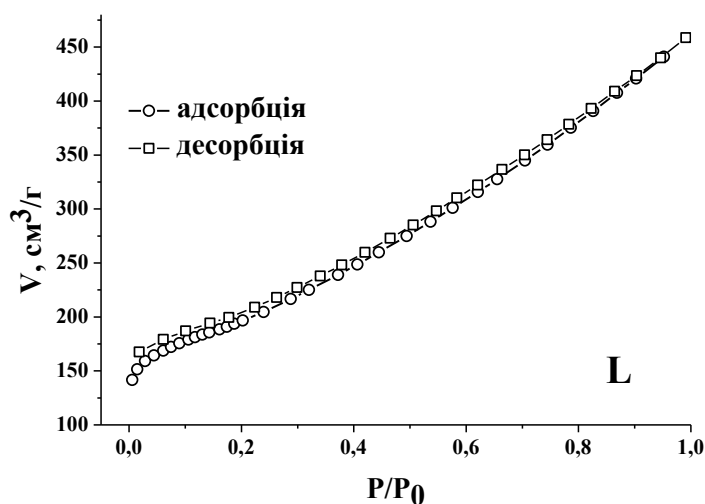


Рис. 3.1. Ізотерма адсорбції/десорбції азоту отримана для вуглецевого матеріалу серії L

Ізотерми другого типу, отримані для матеріалу серії L визначаються фізичною сорбцією більшості газів на непористих або макropористих адсорбентах. Форма є результатом необмеженої одношарово-багатошарової адсорбції азоту до високого відносного тиску. Відсутність явного перегину на ізотермі є ознакою значного перекриття одношарового покриття та початку багатошарової адсорбції. В даному випадку товщина адсорбованого багатошару, як правило, збільшується безмежно, коли $P/P_0 = 1$ [66].

Ізотерма отримана для матеріалу серії L (рис. 3.1) характеризується наявністю гістерезису при низькому тиску, що проявляється у розбіжності між гілками адсорбції та десорбції в області низьких відносних тисків. Петлю гістерезису можна віднести до типу H3, за класифікацією IUPAC [66], яка є характерною для мікрomezопористих вуглеців. Існує кілька можливих причин виникнення гістерезису низького тиску: набухання просторового високомолекулярного вуглецевого каркасу; необоротне утримання молекул азоту в порах вуглецевого матеріалу, розмір яких близький до розміру молекул азоту; а також необоротна хімічна взаємодія адсорбату (вуглецевий матеріал) з адсорбентом (азот) [185]. Параметри пористої структури отриманого вуглецевого матеріалу серії L наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Параметри пористої структури зразка серії L

Зразок	Питома площа			Об'єм пор			$V_{\text{meso}}/V_{\Sigma}$, %	d, нм
	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	S_{meso} , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г		
L	707	528	179	0,709	0,081	0,628	88,6	4,016

В табл. 3.1 подано загальну інформацію про характеристики пор в отриманому вуглецевому матеріалі – це в основному числові значення площі поверхні та об'єму пор. Для більш ширшого вивчення впливу термохімічної активації на пористу структуру та розподіл пор за розміром у вуглецевих матеріалах використано ряд взаємодоповнюючих методів аналізу, що ґрунтуються на різних припущеннях. Зокрема проведено порівняння між ВЈН (рис. 3.2) та DFT (рис. 3.3) методами.

На рисунку 3.2 представлено криві розподілу питомого об'єму та площі поверхні пор за розмірами, отримані для вуглецевого матеріалу серії L методом Барретта–Джойнера–Халленди (ВЈН) з використанням ізотерм адсорбції та десорбції азоту (рис. 3.1). Порівнюючи криві розподілу об'єму та площі пор за розмірами (рис. 3.2), слід відмітити, що на кривих отриманих із ізотерм десорбції відсутня інформація про пори розміром менше за 1 нм, а площа та об'єм пор в діапазоні 1 - 2 нм рівні нулю. Розподіл площі та об'єму мезопор (2-50 нм) отриманий із ізотерм адсорбції та десорбції практично є однаковим (рис. 3.2). Найбільший внесок у питоми об'єм і площу поверхні забезпечують мезопори діаметром у межах 2,5-3,5 нм. Максимальний питоми об'єм та питома площа поверхні пор становлять відповідно 0,11 см³/нм/г та 180 м²/нм/г. Вагомий вклад у величину загального об'єму та площі пор роблять мезопори до 10 нм, після 10 нм на всіх графіках спостерігається плато, а внесок пор розміром більше 10 нм у величину загального об'єму та площі поверхні є незначним. Це свідчить про переважну присутність у структурі мезопор з вузьким діапазоном розмірів, що є типовим для вуглецевих матеріалів, активованих у присутності гідроксиду калію. Обмеження методу

десорбції ВЈН не дозволяє достовірно оцінити пори менш як 2 нм, оскільки він не враховує капілярну конденсацію в надзвичайно вузьких порах.

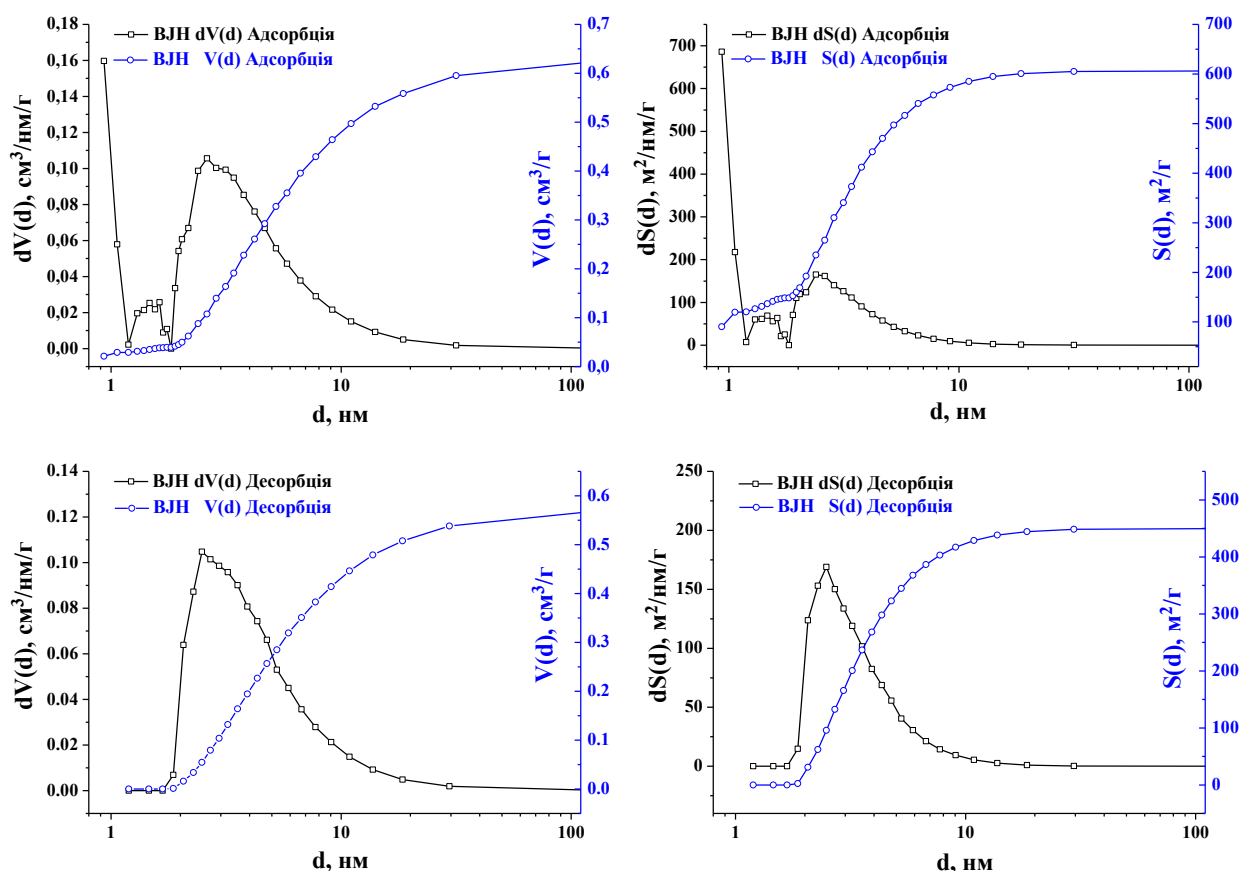


Рис. 3.2. Розподіл об'єму та площі поверхні пор за розмірами отримані методом ВЈН для вуглецевого матеріалу серії L

На кривих ВЈН (рис. 3.2) отриманих із ізотерм адсорбції спостерігаються два додаткові піки для мікропор розміром 1,5 нм та ультрамікропор 0,8-0,9 нм які не відображені на кривих десорбції, що типово для ВЈН-аналізу. Величина об'єму мікропор становить 0,3 $\text{см}^3/\text{нм}^3/\text{г}$, а ультрамікропор 0,16 $\text{см}^3/\text{нм}^3/\text{г}$, що перевищує вклад мезопор (0,11 $\text{см}^3/\text{нм}^3/\text{г}$), проте кількість мікропор є незначною і їх вклад в загальний об'єм пор є порівняно малим. Величина площі поверхні яку становлять ультрамікропори та мікропори в загальному становить до 200 $\text{м}^2/\text{г}$. Для додаткового вивчення розподілу пор за розміром використано метод DFT. Моделювання розподілу пор за розміром проводили на основі ізотерм адсорбції/десорбції азоту, методом QSDFT (Quenched Solid

Density Functional Theory) для системи коренеподібних пор у вуглецевій матриці (рис. 3.3). Розрахунок дозволив отримати розподіли питомого об'єму пор ($\text{см}^3/\text{г}$) та питомої площі поверхні ($\text{м}^2/\text{г}$) залежно від ширини пор у діапазоні від 0,65 до 24,05 нм.

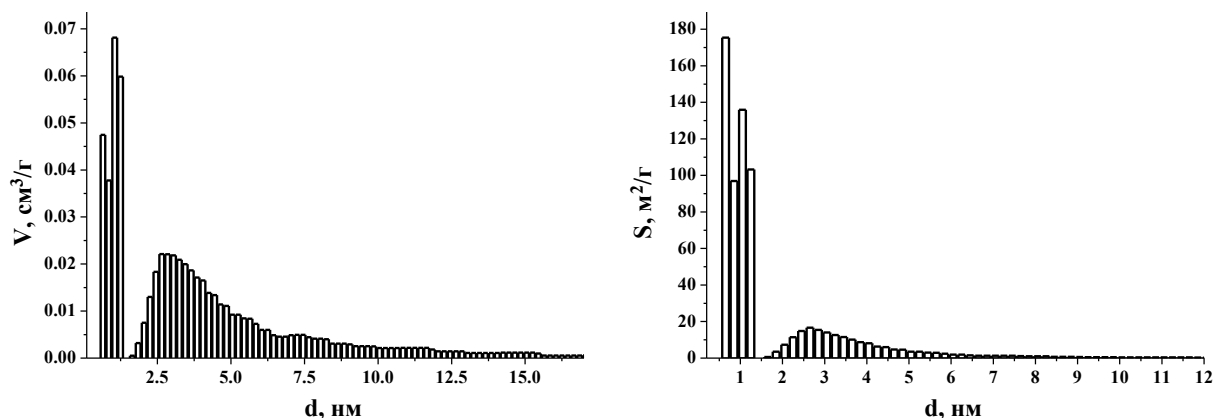


Рис. 3.3. Розподіл об'єму та площі поверхні пор за розмірами отримані методом DFT для вуглецевого матеріалу серії L

Отримані результати свідчать про переважаючу мікропористу структуру з наявністю мезопор. Максимальні значення питомого об'єму пор ($0,068 \text{ см}^3/\text{г}$) та питомої площі поверхні ($175 \text{ м}^2/\text{г}$) були виявлені у вузькому діапазоні пор 0,65–1,25 нм, що вказує на значну частку мікропор. У зазначеній області зосереджена більшість активної поверхні, що є важливою перевагою для застосувань у сорбційних та електрохімічних процесах.

У діапазоні 2 - 5 нм спостерігається зростання об'єму мезопор із поступовим зменшенням питомої площі, з максимумами в інтервалах 2,65 - 3,45 нм (до $0,022 \text{ см}^3/\text{г}$) та 3,85 - 4,65 нм (до $0,017 \text{ см}^3/\text{г}$). Ці значення вказують на помірно розвинену мезопористість, яка сприяє покращенню масопереносу під час функціонування матеріалу, зокрема в умовах динамічного потоку газів або електролітів.

У наступному діапазоні пор ($d > 6 \text{ нм}$) значення питомого об'єму та площі зменшуються, що свідчить про незначну макропористу складову. Повна відсутність пор у діапазоні 1,45 - 1,65 нм, ймовірно, пов'язана з особливостями процесу синтезу або текстурного дефіциту в цій області. Таким чином,

досліджений вуглецевий матеріал характеризується широким розподілом пор, у якому переважають мікропори з доповненням мезопор, що забезпечує високу питому поверхню та об'єм пор, необхідні для ефективного використання в сорбційних, електрохімічних і каталізаторних застосуваннях.

3.2. Залежність пористої структури вуглецевих матеріалів від температури та часу термічної активації

З метою розкриття внутрішньої пористості та збільшення питомої поверхні отриманий вуглецевий матеріал піддавали додатковій термічній активації в окиснювальному середовищі (повітрі). Активацію проводили при температурі 400 °C протягом різних інтервалів часу від 30 до 240 хвилин з кроком 30 хв. Зразки позначали відповідно до тривалості термічної активації (LN30-LN240). Наприклад зразок LN90 – це матеріал термічно активований протягом 90 хв при температурі 400 °C. За аналогічною методикою отримано додаткові серії вуглецевих матеріалів, активованих при температурі 450 °C (серія LD) та 500 °C (серія LF), що дозволило оцінити вплив температурного режиму на розвиток пористої структури.

Проведена термічна активація вуглецевих матеріалів за різних температурних режимів та тривалості дозволила отримати серію зразків з варіативною пористою структурою. Для оцінки морфологічних характеристик отриманих зразків було отримано ізотерми адсорбції та десорбції азоту при температурі –196 °C. На рис. 3.4 наведено типові ізотерми для зразків, активованих при температурі 400 °C протягом різного часу (від 30 до 240 хв).

Всі ізотерми мають форму, характерну для мезопористих матеріалів з наявністю мікропор, і відповідають ізотермам типу II за класифікацією IUPAC [66]. Це свідчить про наявність добре розвиненої мезопористої структури, що утворюється під час контрольованої активації у повітряній атмосфері. Внаслідок термічної активації тип ізотерми не змінюється. Поступове збільшення об'єму сорбованого азоту свідчить про суміжне

утворення моношару та початку багатошарової адсорбції. Товщина адсорбованого шару зростає із збільшенням відносного тиску до досягнення останнім максимального значення.

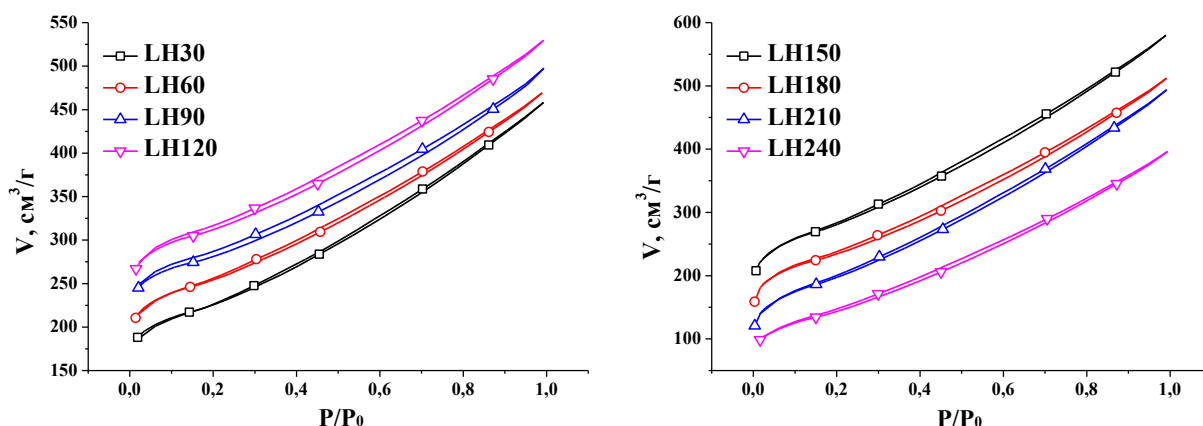


Рис. 3.4. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту отримані для активованих при температурі 400 °С ВМ. Для кращої візуалізації ізотерми зсунуті відносно початкового положення по осі V на: LH60 – 20 од., LH90 – 40 од., LH120 – 60 од, LH180 – 20 од., LH150 – 40 од.

На відміну від вихідного матеріалу (L), на всіх ізотермах термічно активованих ВМ (рис. 3.4) чітко спостерігається виражена петля гістерезису, що починається при відносному тиску $P/P_0 \approx 0,4-0,9$, що характерно для конденсації азоту у мезопорах. Форма гістерезису відповідає типу Н3, що вказує на наявність щілиноподібних пор, утворених переважно між паралельно розташованими вуглецевими шарами.

Із збільшенням тривалості активації з 30 до 150 хв видно незначне, але поступове зміщення ізотерм угору, що свідчить про зростання об'єму адсорбованого азоту та збільшення площі поверхні. Для зразків з тривалістю активації 150 хв максимальний об'єм адсорбції при $P/P_0 \rightarrow 1$ сягає близько 540 cm^3/g , що майже значно перевищує значення для зразків LH30–LH60. Це вказує на активний розвиток пористої структури та розкриття внутрішнього об'єму при подовженні часу термообробки. Зростання тривалості термообробки понад 150 хв, призводить до поступового зменшення об'єму сорбованого азоту (рис. 3.4).

Аналіз форми гістерезису також дозволяє зробити припущення, що при тривалому термічному впливі (особливо за наявності окиснювального середовища) стінки пор частково руйнуються, деякі дрібні пори можуть закриватися або зливатися у більші, що може призвести як до збільшення середнього діаметра пор, так і до зменшення загальної площі поверхні, якщо частина мікропор «провалюється». Загальна структура стає більш щільною. Це підтверджує ефективність вибраної температури для формування контрольованої ієрархічної пористої структури вуглецевих матеріалів.

Для детального аналізу мезопористої структури вуглецевих зразків було використано метод ВЈН (Barrett-Joyner-Halenda), що дозволяє визначити розподіл пор за розмірами у діапазоні 2-50 нм. Моделювання розподілу пор за розмірами методом ВЈН було виконано на основі десорбційної гілки ізотерми азоту отриманої при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

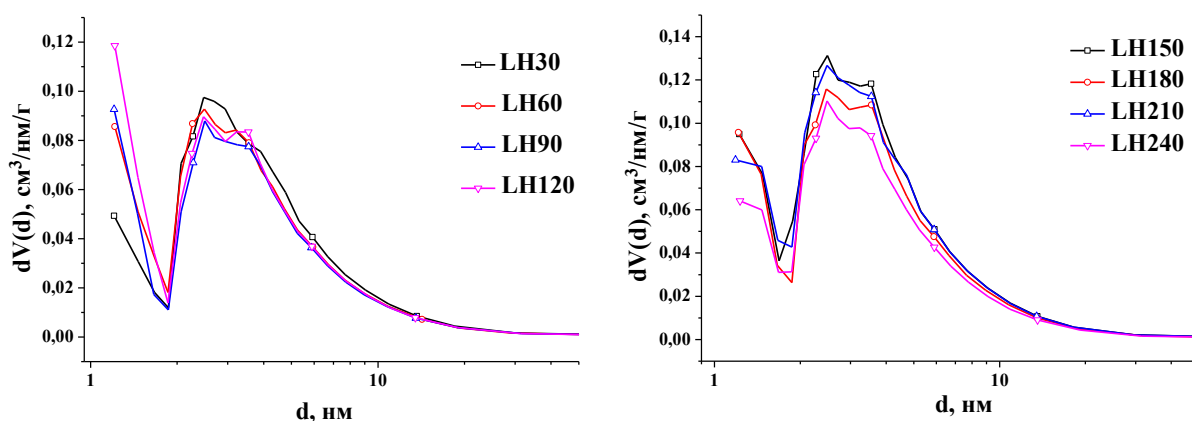


Рис. 3.5. Криві розподілу об'єму пор за діаметром для зразків LH30-LH240, отримані методом ВЈН на основі десорбційної гілки ізотерми азоту.

Аналіз розподілу пор за методом ВЈН (рис. 3.5) показав, що для всіх досліджених зразків мінімальне значення розміру пор припадає на діапазон діаметрів 1,9-2,2 нм (табл. 3.2). Зі збільшенням часу активації до 120 хв спостерігається поступове зростання об'єму пор у цьому діапазоні, який досягає максимального значення $0,12\text{ cm}^3/\text{nm/g}$. Подальше подовження часу активації сприяє частковому зменшенню об'єму пор даного діапазону, що може бути пов'язано з консолідацією структури та формуванням ширших пор.

У всіх матеріалах (рис. 3.5, табл. 3.2) домінують мезопори з діаметром у діапазоні близько 2-4, де спостерігається максимум кривої dV/d . Для більшості зразків пік розподілу припадає саме на цей діапазон, що вказує на стабільне формування нових та перерозподіл наявних мезопор у процесі активації.

Таблиця 3.2.

Параметри пористої структури зразків серії LH

Зразок	$d_{\min}$, нм	$d_{\max}$, нм	d_p , нм	$dV_{\max}/d$, см ³ /нм/г
LH30	1,21	149,82	2,47	0,09752
LH60	1,21	106,72	2,49	0,09277
LH90	1,21	169,03	1,21	0,09265
LH120	1,21	149,11	1,21	0,11849
LH150	1,22	115,49	2,49	0,13133
LH180	1,21	132,73	2,47	0,11577
LH210	1,19	138,07	2,48	0,12671
LH240	1,23	179,26	2,48	0,11030

$d_{\min}$ – мінімальне значення діаметру пор визначене методом ВЈН,

$d_{\max}$ – максимальне значення діаметру пор,

d_p – діаметр пор з максимальним значенням об'єму $dV_{\max}/d$.

Максимальний діаметр пор зростає із подовженням тривалості термічної активації – так, для зразка LH240 він досягає ~179 нм, що свідчить про формування широких мезо- та навіть макропор при тривалих часах активації.

Найвищі значення об'єму пор на одиницю діаметра фіксуються для зразків LH150 і LH210, що мають максимальні пікові значення 0,13-0,12 см³/нм/г, що свідчить про оптимальний розвиток пористості при цих режимах активації. Для зразків із меншою або надмірно великою тривалістю активації (LH30, LH240) спостерігається дещо нижчий піковий об'єм, що може бути пов'язано з початковою стадією формування або частковою консолідацією структури.

Загалом результати ВЈН-аналізу демонструють, що збільшення часу термічної активації сприяє не лише зростанню об'єму мезопор, але й розширенню діапазону їх розмірів, що є важливим для практичного використання матеріалу як сорбенту чи електродного компонента.

Аналіз розподілу площі поверхні за діаметром пор, отриманий методом ВЈН, показав, що для всіх досліджених зразків основний внесок у питому поверхню припадає на пори діаметром 2-3,5 нм (рис.3.6). Це пов'язано з тим, що дрібні мезопори мають значно більшу питому поверхню порівняно з широкими мезо- чи макропорами.

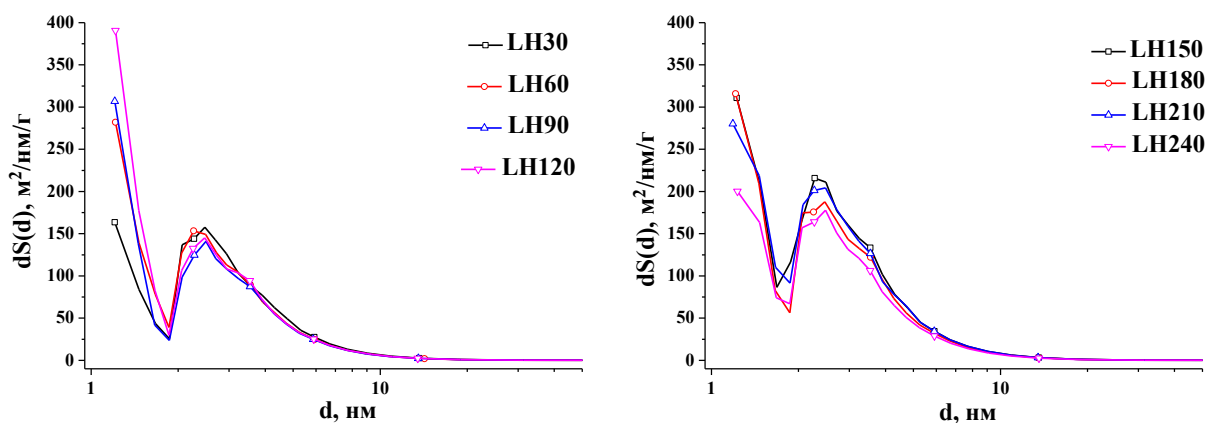


Рис.3.6. Криві розподілу площі пор за діаметром для зразків LH30-LH240, отримані методом ВЈН на основі десорбційної гілки ізотерми азоту.

Для зразків із меншим часом активації спостерігається домінування вузького діапазону дрібних пор, тоді як подовження тривалості активації призводить до часткового розширення розподілу в бік більших діаметрів (рис. 3.6). Найбільше значення питомої площі спостерігається для зразка LH120 (~ 390 м²/г на одиницю діаметра), що узгоджується з даними ізотерм ВЕТ і вказує на оптимальний розвиток дрібнопористої структури.

Отримані результати підтверджують, що контрольоване збільшення часу термічної активації дозволяє регулювати не лише об'єм пор, але й ефективно впливати на розвиток питомої площі поверхні.

Порівняння розподілу об'єму пор та площі поверхні, отриманих методом ВЈН, показало, що максимальні значення $dV(d)$ і $dS(d)$ припадають на близький діапазон діаметрів – близько 2-2,5 нм, що вказує на домінування дрібних мезопор у структурі матеріалу. При цьому пік $dS(d)$ зазвичай більш виражений для менших за розміром мезопор, що пояснюється тим, що менші пори забезпечують більший внесок у загальну питому поверхню матеріалу.

Навпаки, при збільшенні діаметра пор спостерігається поступове зростання об'єму пор (dV/d), але вклад у площу поверхні зменшується через менше співвідношення площі до об'єму у великих порах.

Таким чином, аналіз двох типів розподілу дозволяє комплексно оцінити, як змінюється структура пор при термічній активації: зростання часу активації сприяє розширенню діапазону пор за діаметром та збільшенню об'єму мезопор, водночас основний внесок у питому поверхню залишається за порами розміром ≈ 2 нм.

Для кількісної оцінки розподілу пор у мезопористому діапазоні було використано метод ВЈН, що базується на аналізі десорбційної гілки ізотерми азоту. Однак для більш точного визначення структури мікропор та вузьких мезопор, де застосування класичних методів (ВЈН, НК) може бути обмеженим, було додатково використано Density Functional Theory (DFT). На відміну від ВЈН, метод DFT дозволяє враховувати молекулярну природу адсорбції у порах малого діаметра та дозволяє промодельовувати розподіл об'єму і площі поверхні пор у широкому діапазоні – від мікропор до мезопор. Розрахунки за DFT методом проведено на основі повної ізотерми адсорбції азоту при 77 К, що дозволило отримати детальну картину (рис. 3.7 та рис. 3.8) розподілу пор у діапазоні 0,5-50 нм та порівняти отримані результати з даними ВЈН.

Аналіз отриманих гістограм (рис. 3.7 та рис. 3.8) показав, що основний внесок у загальний об'єм та площу поверхні пор для всіх зразків припадає на діапазони 0,65-1,25 нм та 2,5-5 нм, що підтверджує наявність мікропор та мезопор у структурі вуглецевих матеріалів. Збільшення часу активації від 30 до 120 хв (рис. 3.7) призводить до зростання об'єму пор у діапазоні 0,65-1,25 нм, об'єм мезопор залишається практично незмінним. Початкова активація, перші 30 хв, призводить до розвитку пор розміром 0,65-0,85 нм, площа яких становить 300 м²/г. Утворення даних пор ймовірно пов'язане із вигоранням дрібних фрагментів вуглецевих частинок та утворенням первинної пористості. Наступне зростання часу активації від 30 до 120 хв суттєво не змінює площу

поверхні пор діапазону 0,65-1,25 нм, проте відбувається перерозподіл у розмірах пор (рис. 3.7).

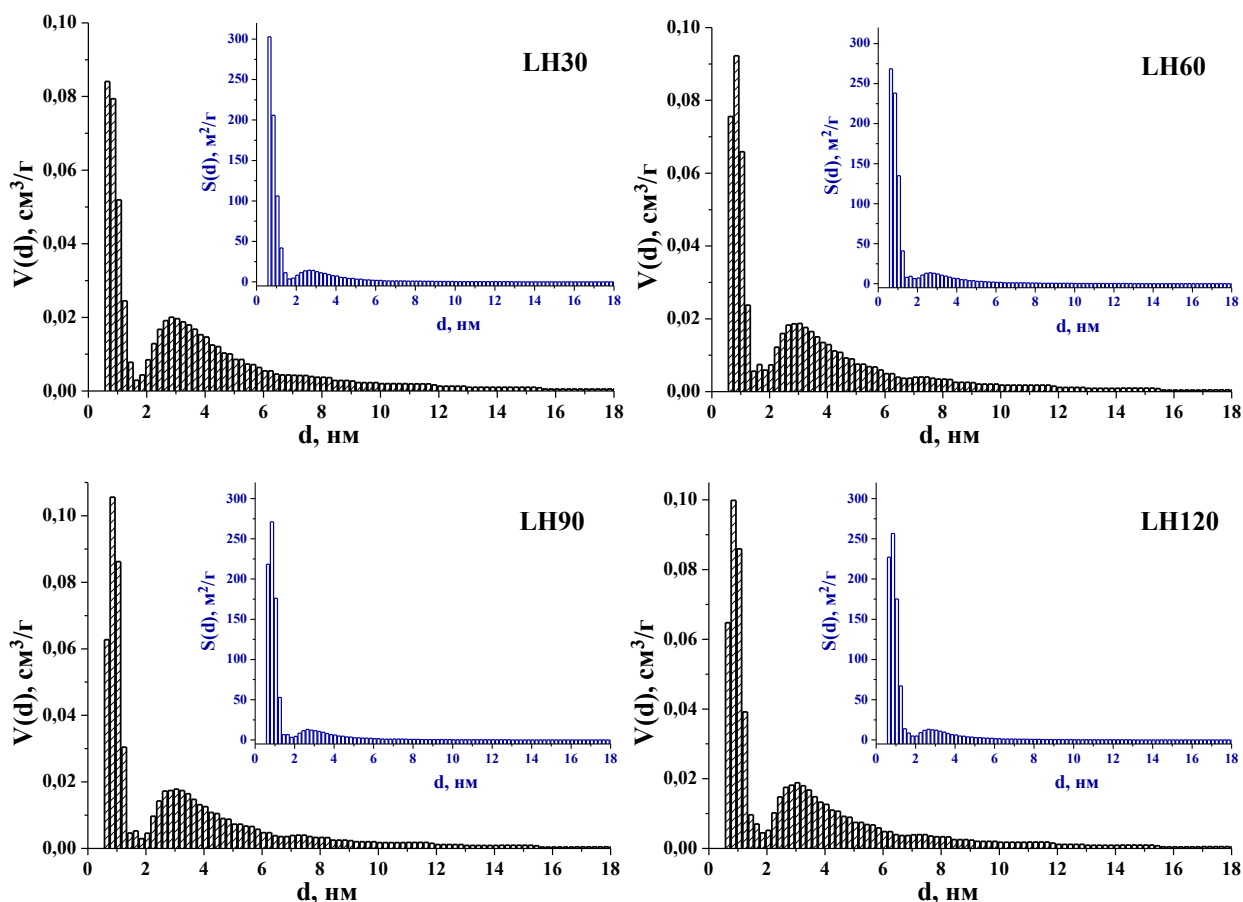


Рис 3.7. Розподіл об'єму та площі поверхні за діаметром пор для серії LH30-LH120, розрахований за DFT.

Подовження тривалості активації (рис. 3.8) призводить до поступового зменшення об'єму та площі поверхні пор у діапазоні 0,65-1,25 нм та утворенню пор розміром 1,25-2,25 нм та більше 5 нм, що свідчить про розвиток і розширення пор у результаті тривалої термічної обробки і супроводжується консолідацією мікропористої структури. Для матеріалу LH240 величина об'єму мікропор зменшується приблизно в п'ять разів порівняно з матеріалом LH30. Отримані результати узгоджуються з даними ВЕТ та ВЖН (табл. 3.3) і підтверджують, що основним фактором високої питомої поверхні є наявність мікропор, які можна контролювати тривалістю термічної активації.

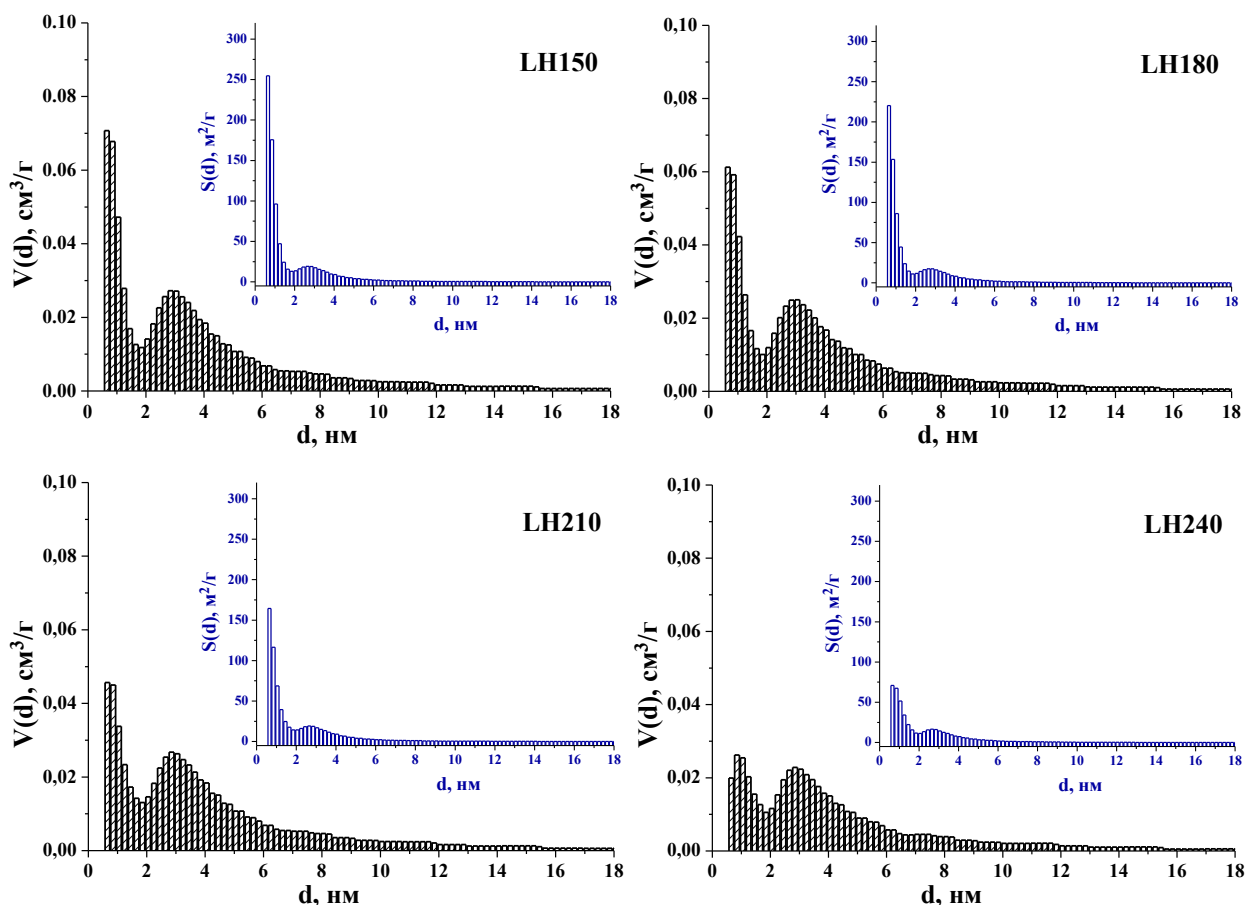


Рис 3.8. Розподіл об'єму та площі поверхні за діаметром пор для серії LH150-LH240, розрахований за DFT.

Проведений аналіз диференційного розподілу пор за об'ємом $dV(d)$ та питомою площею $dS(d)$, отриманий методом DFT, дозволив оцінити, у яких діапазонах діаметрів формується основний об'єм та площа пористої структури та як змінюється характер розподілу зі збільшенням тривалості активації. Для більш повної оцінки загальної пористої структури матеріалів доцільно розглянути залежність сумарного об'єму $V(d)$ та площі пор $S(d)$ від діаметра пор. Така кумулятивна характеристика дозволяє визначити інтегральний внесок пор різних розмірів у повний об'єм та площу і чітко розділити частки мікро-, мезо- та макропор у структурі. Аналіз кривих (рис. 3.9) доповнює дані диференційного розподілу і дозволяє простежити, як змінюється співвідношення між мікропорами ($d \leq 2$ нм) та мезопорами при варіюванні параметрів активації.

Криві (рис. 3.9) показують, як наростає сумарний об'єм та площа поверхні пор при збільшенні їх діаметра від $\sim 0,6$ нм до понад 24 нм. Внесок пор розміром від 24 нм до 100 нм є незначним.

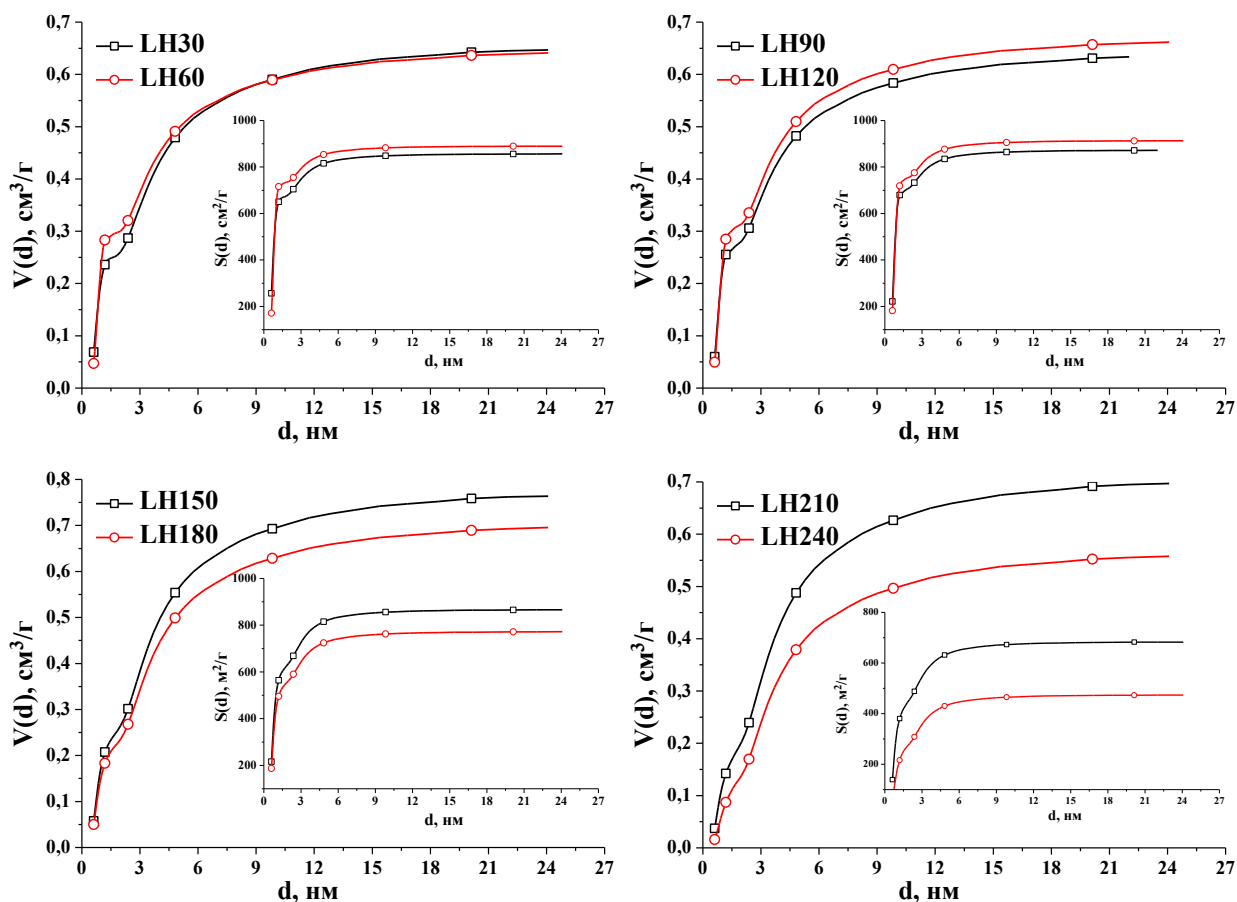


Рис. 3.9. Інтегральні криві залежності сумарного об'єму та площі поверхні пор від діаметра для зразків LH30–LH240, розрахований за DFT.

З отриманих даних видно, що третина загального об'єму пор формується у діапазоні 1-4 нм, що свідчить про переважаючий вклад мезопор у загальний об'єм з помітним вкладом мікропор. Для зразків з часом активації 30-60 хв спостерігається інтенсивний ріст $V(d)$ саме у вузькому діапазоні до 2 нм, що вказує на високу концентрацію дрібних пор. Подовження тривалості термічної активації (LH120-LH240) призводить до зміщення кумулятивної кривої у бік більших діаметрів і збільшення сумарного об'єму у зоні 3-6 нм, що свідчить про розвиток ширших мезопор і часткове «розкриття» структури. Максимальний сумарний об'єм зростає до $\sim 0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$ (для LH30) і знижується

для найбільш тривалих режимів активації (LN240) до $\sim 0,55 \text{ см}^3/\text{г}$, що вказує на консолідацію та ущільнення частини дрібнопористої матриці.

Аналізуючи інтегральні криві площі поверхні (рис. 3.9), встановлено, що найбільш інтенсивне зростання площі спостерігається в області 0,6-2,5 нм, що чітко підтверджує максимальний вклад у площу поверхні мікро- та дрібних мезопор. Для зразка з часом активації 30 хв питома площа поверхні швидко досягає $\sim 850 \text{ м}^2/\text{г}$ вже за діаметра $\sim 10 \text{ нм}$, що свідчить про високу концентрацію мікропор і вузьких мезопор. Для зразків з подовженим часом активації (LN120–LN240) загальна питома площа поступово зменшується до $\sim 470\text{--}680 \text{ м}^2/\text{г}$, що свідчить про часткове укрупнення пор і ущільнення мікропористого каркасу. Характерно, що навіть для зразків із тривалим часом активації основна частка поверхні все одно формується в діапазоні до 4-5 нм, після чого інтегральна площа виходить на плато. Це свідчить про стабільність мезопористої структури, що формується під час контролю термічної обробки. Отримані інтегральні криві добре узгоджуються з даними BET та DFT і демонструють ефективність комбінованої активації для регулювання співвідношення мікро- і мезопор залежно від умов синтезу, що є ключовим для оптимізації адсорбційних і електрохімічних властивостей матеріалів.

Таблиця 3.3.

Параметри пористої структури вуглецевих матеріалів серії LN30-LN240

Зразок	Питома площа			Об'єм пор			$V_{\text{meso}}/V_{\Sigma},$ %	d, нм
	$S_{\text{BET}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{meso}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{meso}},$ $\text{см}^3/\text{г}$		
LN30	831	460	371	0,709	0,156	0,553	78,0	3,411
LN60	868	445	423	0,695	0,173	0,522	75,1	3,203
LN90	897	419	478	0,708	0,196	0,512	72,3	3,156
LN120	940	443	497	0,727	0,201	0,526	72,4	3,092
LN150	875	636	239	0,835	0,101	0,734	87,9	3,819
LN180	782	576	206	0,761	0,086	0,675	88,7	3,896
LN210	707	624	83	0,764	0,039	0,725	94,9	4,320
LN240	511	511	—	0,613	—	0,613	100,0	4,795

В таб. 3.3 представлено параметри пористої структури термічно активованих вуглецевих матеріалів, а саме питома площа поверхні (S_{BET}), питома площа мікро- (S_{micro}) і мезопор (S_{meso}), так і значення загального об'єму пор (V_{Σ}), об'єму мікро- (V_{micro}) і мезопор (V_{meso}), а також середнього діаметру пор d .

Аналіз отриманих сумарних характеристик пористої структури (табл. 3.3) показує, що мезопориста структура розвинена для всіх досліджуваних матеріалів серії LH. Доля мезопор в загальному об'ємі пор обчислена т-методом складає 72-95%. Для зразків серії LH зростання мікропор відбувається до 120 хв, після вказаного часу загальний об'єм мікропор зменшується за рахунок їх вигорання та перехід в мезопори, об'ємна доля яких збільшується на 40 %. При цьому спостерігається зменшення загальної питомої площі поверхні як за рахунок переходу мезопор в макропори, так і за рахунок згоряння вуглецевого матеріалу. Для коротших часів активації (зразки LH30-LH120) питома площа поверхні досягає максимальних значень (831-940 $\text{m}^2/\text{г}$) за рахунок значного внеску мікропор (близько 50% і більше). Об'єм мікропор становить 20-28% від загального порового об'єму. При подальшому подовженні часу активації (LH150-LH240) спостерігається виражена консолідація структури: питома площа мікропор різко знижується (до повного зникнення у LH240), натомість питома площа мезопор залишається на високому рівні. Це призводить до збільшення середнього діаметра пор з $\sim 3,1$ нм (LH90) до $\sim 4,8$ нм (LH240) та зростання частки мезопор у структурі до ~ 95 -100%.

Таким чином, метод керованої термічної активації дозволяє цілеспрямовано регулювати співвідношення мікро- та мезопор, що важливо для подальшого використання отриманих матеріалів у сорбційних та електродних застосуваннях, де потрібне оптимальне поєднання великої поверхні та доступності пор. Разом з тим, для подальшого збільшення середнього діаметра пор, модифікації пористої структури та потенційного підвищення питомої поверхні доцільно дослідити вплив більш високих

температур активації. З цією метою проведено активацію аналогічних вуглецевих матеріалів при температурах 450 °C та 500 °C. На рис. 3.10 наведено ізотерми адсорбції/десорбції для вуглецевих матеріалів серій LD та LF, отриманих за цих умов.

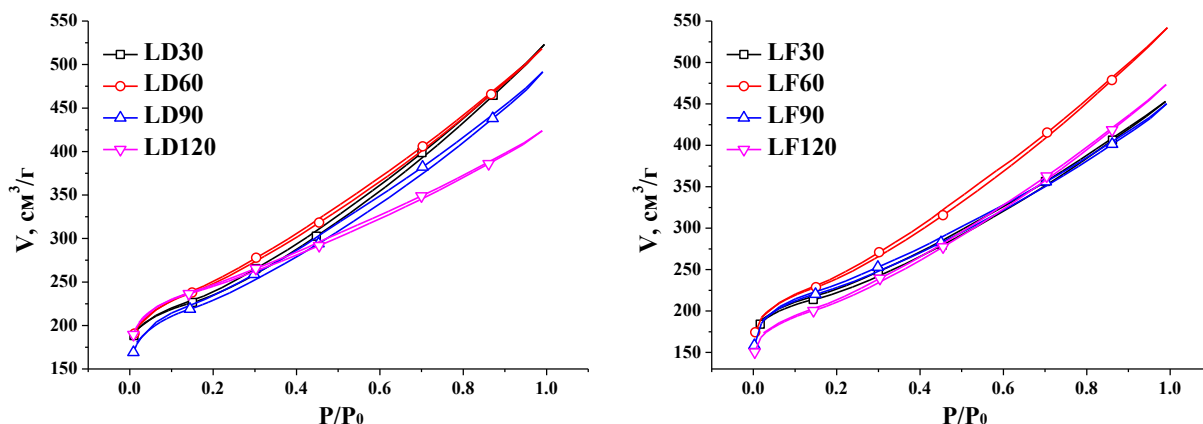


Рис 3.10. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту отримані для вуглецевих матеріалів серії LD та LF.

Ізотерми адсорбції/десорбції зразків серії LD та LF (рис. 3.10) демонструють типовий характер для мікропористих і мезопористих вуглецевих матеріалів. Усі криві мають плавне зростання адсорбованого об'єму з ростом відносного тиску P/P_0 , що свідчить про поступове заповнення як мікропор, так і мезопор. На початкових ділянках ізотерм при низьких значеннях P/P_0 спостерігається круте зростання об'єму, характерне для мікропор. Для матеріалів серії LD відбувається перерозподіл мікропор за рахунок вигорання матеріалу та ущільнення структури на це вказує зростання об'єму сорбованого азоту для LD60, зменшення – LD90 і знову зростання для LD120. Зростання об'єму сорбованого азоту для матеріалів серії LF відбувається до тривалості активації 60 хв, після чого об'єм азоту зменшується.

У середньому діапазоні відносного тиску ($P/P_0 \approx 0,2-0,8$) криві демонструють помітне зростання об'єму адсорбованого азоту, що свідчить про наявність добре розвиненої мезопористої структури. Для всіх зразків (рис. 3.10) із збільшенням часу активації (від 30 до 60 хв) спостерігається

послідовне збільшення загального об'єму адсорбованого газу, що вказує на розвиток відкритої пористості. Максимальні значення адсорбованого об'єму досягаються при часі активації 60 хв. Подальше зростання тривалості активації призводить до зменшення кількості сорбованого азоту. Максимальний час активації при даних температурах становить 120 хв, причиною цього є низький вихід матеріалу, оскільки більша частина його вигорає, що спричиняє зменшення питомої площі поверхні отриманого ВМ. Детальний розподіл об'єму та площі поверхні пор, отриманий методом DFT для матеріалів серії LD, представлено на рисунку 3.11.

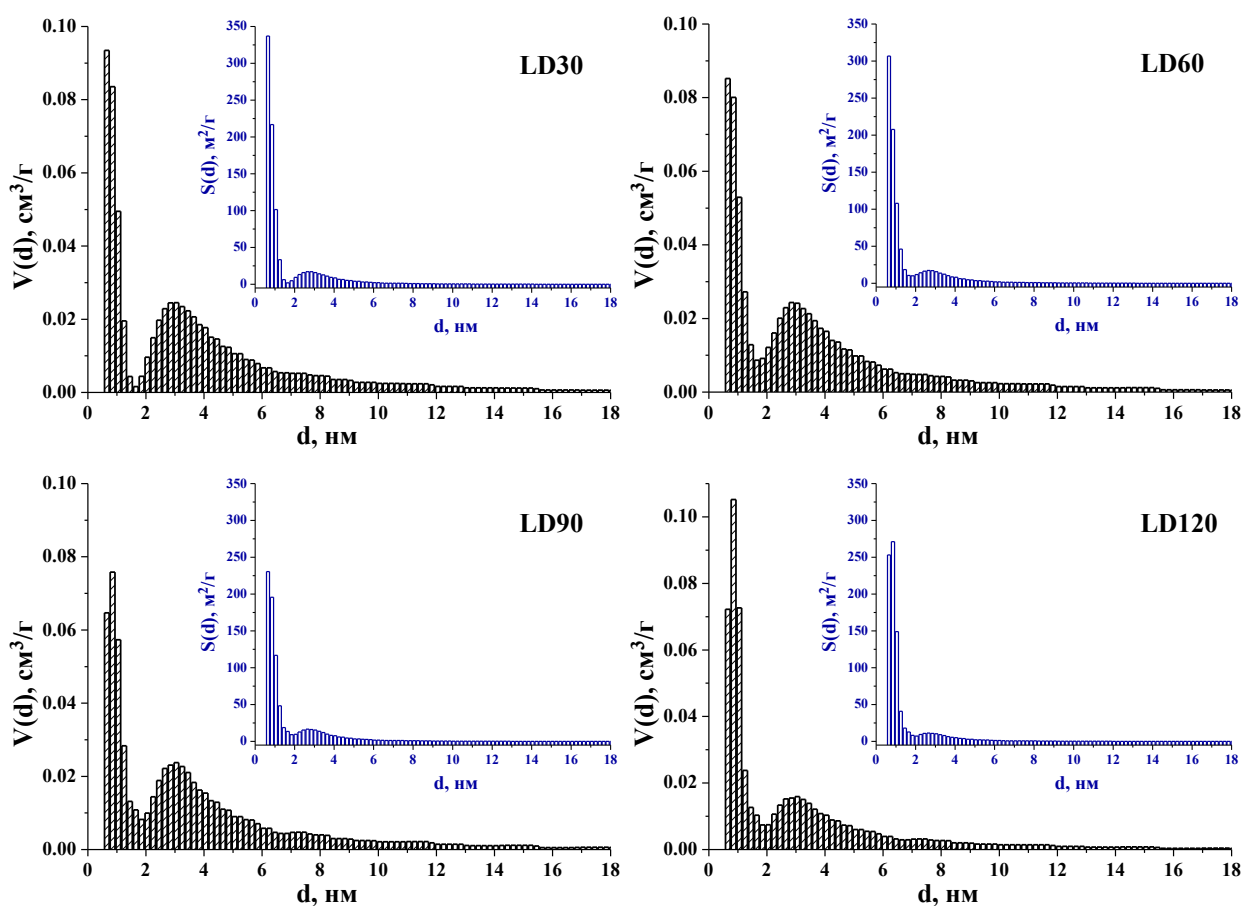


Рис. 3.11. Розподіл об'єму та площі поверхні за діаметром пор для серії LD, розрахований за DFT.

В результаті зростання часу активації відбувається перерозподіл об'єму та площі поверхні пор у межах 0,65-2,25 нм. У початковому матеріалі L (рис. 3.3) наявні пори розміром 0,65-1,25 нм, тоді як пори діапазону 1,25-2,25 нм

практично відсутні. Активація протягом перших 30 хв призводить до зростання об'єму пор розміром 0,65-1,25 нм та утворенню нових розміром 1,25-2,25 нм. Подальше збільшення часу активації, ймовірно, супроводжується розширенням і злиттям наявних пор у пори більшого розміру, що можна спостерігати на рисунку 3.11, де видно зменшення об'єму та площі пор розміром 0,65-1,25 нм та зростанням цих параметрів у діапазоні розмірів 1,25-2,25 нм. Слід відзначити, що для всіх матеріалів із подовженням часу активації відбувається незначне збільшення частки пор розміром понад 2,25 нм. Зростання площі поверхні та об'єму мікропор для матеріалу активованого впродовж 120 хв (рис. 3.11, табл. 3.4, LD120), ймовірно, пов'язане із зародження нових дрібних пор у результаті тривалої термічної активації при температурі 450 °С. Для даного матеріалу спостерігається зменшення об'єму і площі поверхні пор розміром > 2,25 та зростання даних параметрів для діапазону пор 0,65-1,25 нм. Вуглецеві матеріали серії LD характеризуються добре розвиненою пористою структурою у діапазоні пор до 6 нм із домінуючим внеском мезопор – близько 80%.

Таблиця 3.4.

Параметри пористої структури матеріалів серії LD

Зразок	Питома площа			Об'єм пор			$V_{\text{meso}}/V_{\Sigma}$, %	d, нм
	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	S_{meso} , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г		
LD30	862	538	324	0,809	0,140	0,669	82,7	3,757
LD60	907	570	337	0,802	0,142	0,660	82,3	3,535
LD90	841	540	301	0,760	0,124	0,636	83,7	3,618
LD120	912	414	498	0,656	0,197	0,459	69,9	2,875

Таким чином, для серії LD встановлено закономірність зміни структури пор у залежності від часу активації: спочатку утворюється й зростає об'єм мікропор, далі вони розширюються та частково зливаються у більші, що забезпечує стабільно високий внесок мезопор (≈ 70 -83 %) у загальний об'єм пор. При тривалих часах активації частина мезопор знову трансформується у дрібні мікропори. Це демонструє, що температурно-часові умови активації

дозволяють ефективно регулювати співвідношення мікро- і мезопор у структурі матеріалу залежно від вимог до його застосування. Для більш повного розуміння впливу температурного чинника на формування пористої структури було досліджено серію вуглецевих матеріалів LF, які активували при підвищеній температурі 500 °C. Розподіл об'єму та площі поверхні пор цих матеріалів наведено на рисунку 3.12.

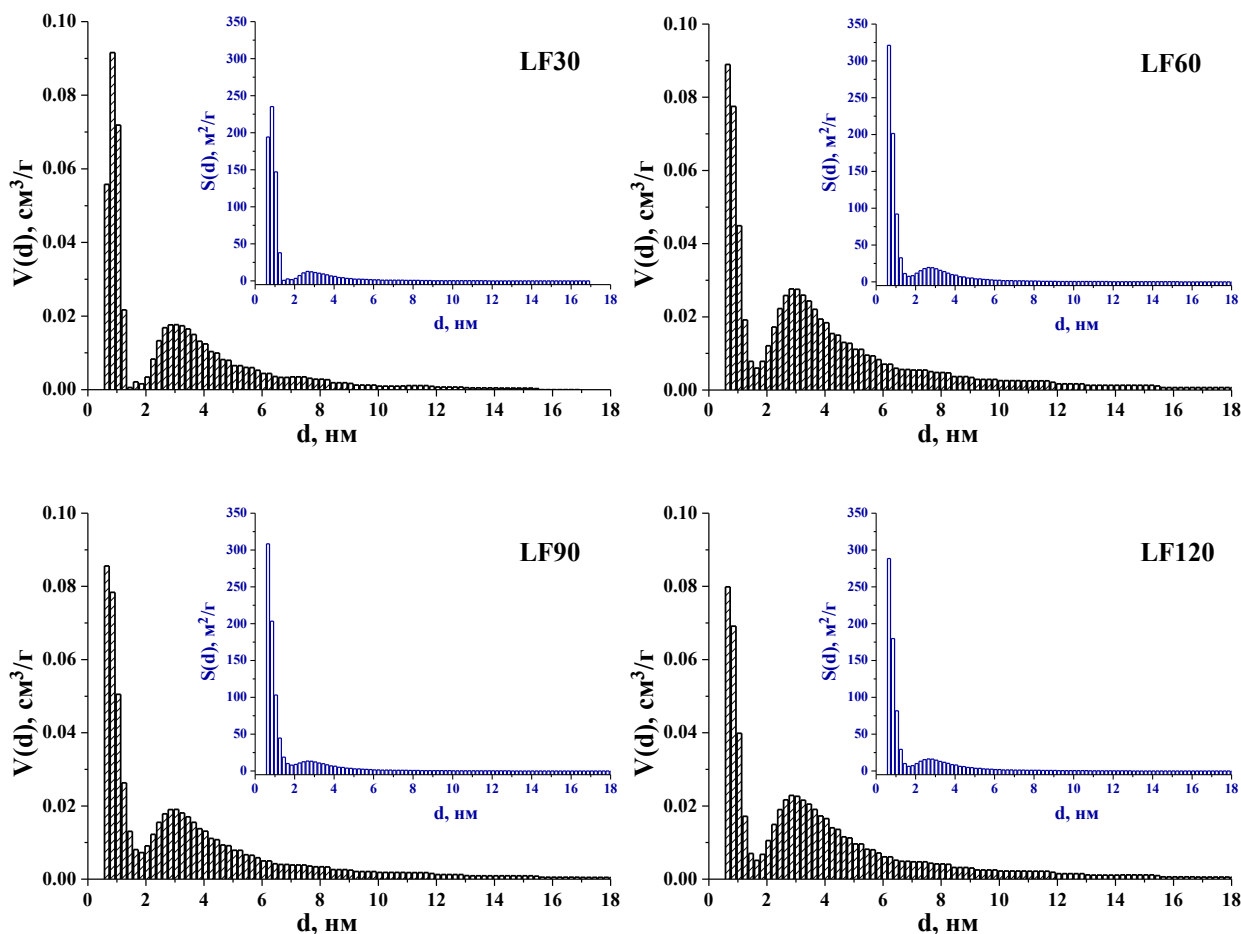


Рис. 3.12. Розподіл об'єму та площі поверхні за діаметром пор для серії LF, розрахований за DFT.

Як видно з рис. 3.12 та рис. 3.3 упродовж перших 30 хв активації відбувається розвиток пор розміром 0,65-1,25 нм, про що вказує зростання об'єму та площі пор. Також спостерігається незначне зменшення вказаних характеристик в діапазоні 2,0-5,0 нм. Наступні 30 хв активації сприяють до розвитку ультрамікропор розміром 0,65-0,85 нм, на що вказує різке зростання площі поверхні даних пор (рис. 3.12, LF60). Слід відмітити, що відбувається

зародження пор діапазону 1,25-2,0 нм, а також зростання об'єму та площі поверхні пор розміром 2,0-5,0 нм і більших. Для матеріалу LF90 характерним є зростання об'єму та площі пор розміром 0,85-1,85 нм і зменшення цих характеристик у інших діапазонах розмірів. При подальшому зростанні часу активації до 120 хв, зростає об'єм та площа поверхні мезопор розміром більше 2 нм, ймовірно за рахунок злиття або розширення пор меншого розміру.

Таблиця 3.5.

Параметри пористої структури матеріалів серії LF

Зразок	Питома площа			Об'єм пор			$V_{\text{meso}}/V_{\Sigma},$ %	d, нм
	$S_{\text{ВЕТ}},$ м ² /г	$S_{\text{meso}},$ м ² /г	$S_{\text{micro}},$ м ² /г	$V_{\Sigma},$ см ³ /г	$V_{\text{micro}},$ см ³ /г	$V_{\text{meso}},$ см ³ /г		
LF30	818	456	362	0,701	0,152	0,549	78,3	3,426
LF60	870	604	266	0,839	0,116	0,723	86,2	3,856
LF90	844	470	374	0,696	0,151	0,545	78,3	3,302
LF120	765	527	238	0,732	0,104	0,628	85,6	3,826

Тенденцію до перерозподілу мікро- і мезопор впродовж термічної активації можна спостерігати із результатів наведених у табл. 3.5, у матеріалах LF30 та LF90 переважають мікропори, а в матеріалах LF60 та LF120 мезопори.

Отримані результати свідчать про те, що вуглецеві матеріали серії LF, активовані при 500 °С, демонструють чітку залежність пористої структури від тривалості активації. На початкових стадіях (30-60 хв) формується розвинена система мікропор і ультрамікропор розміром 0,65-1,25 нм, з помітним зростанням їх об'єму та площі поверхні. З подовженням часу активації до 90 хв спостерігається розширення пористості в діапазоні 0,85-1,85 нм за рахунок розвитку нових мікропор, тоді як при подальшій активації до 120 хв переважають процеси злиття дрібних пор і утворення більшої частки мезопор (> 2 нм). Така еволюція структури підтверджується високими значеннями об'єму мезопор у LF120. Загалом матеріали серії LF характеризуються комбінацією мікро- та мезопористої структури, що дозволяє регулювати текстурні властивості шляхом підбору часу термічної активації.

Отримані серії вуглецевих матеріалів – LH (400 °C), LD (450 °C) та LF (500 °C) – демонструють закономірну зміну пористої структури залежно від температури та тривалості термічної активації.

3.3. Фрактальна розмірність поверхні термічно активованих пористих вуглецевих матеріалів

Важливим аспектом характеристики пористих матеріалів є дослідження топографії їхньої поверхні, що визначає особливості взаємодії з газами та рідинами. Для опису складної пористої структури та ступеня неоднорідності поверхні ефективно застосовується підхід фрактальної геометрії, ключовим параметром якої є фрактальна розмірність. Такий підхід передбачає розгляд поверхневих нерівностей не як ізольованих дефектів, а як ієрархічно впорядкованих та повторюваних елементів. Найпростішою і водночас ефективною моделлю такого типу є модель фрактальної поверхні. Фрактальна поверхня характеризується однаковими структурними рисами в широкому діапазоні довжин – від внутрішньої до зовнішньої межі. Вона описується фрактальною розмірністю D , яка змінюється в межах $2 < D < 3$ і визначає ступінь нерегулярності поверхні та її здатність «заповнювати» простір. У випадку $D = 2$ поверхня є плоскою, а при $D = 3$ – максимально викривленою, фактично заповнюючи об'єм. При проміжних значеннях розмірності поверхня плавно переходить від площини до об'ємної структури.

Фрактальна розмірність поверхні, розрахована на основі ізотерм адсорбції/десорбції азоту, дозволяє кількісно оцінити рівень шорсткості та структурної складності пористої системи. Серед методів оцінки фрактальної розмірності поверхні особливу увагу привертає модель Френкеля-Хелсі-Хілла (FHH), яка базується на аналізі ізотерм адсорбції газів у певному діапазоні відносного тиску. Цей метод дозволяє визначити ступінь шорсткості поверхні пористих матеріалів і оцінити характер заповнення поверхні адсорбатом, що особливо важливо для мікро- та мезопористих структур.

Фрактальну розмірність отриманих активованих вуглецевих матеріалів досліджено із застосуванням модифікованого методу ГНН, який використовується в області багат шарової адсорбції. Поверхневу фрактальну розмірність АВМ визначали шляхом перетворення ізотерм адсорбції азоту (рис. 3,1, рис. 3,4 та рис. 3,10) у вигляді залежності $\lg V$ від $\lg(\lg(P_0/P))$, відповідно до наступного рівняння: $\lg \frac{V}{V_0} = A \left(\lg \left(\lg \left(\frac{P_0}{P} \right) \right) \right) + const$, де V – об’єм адсорбованого газу, V_0 – об’єм газу, що відповідає моношаровому покриттю; P – рівноважний тиск, P_0 – тиск насиченої пари газу, A – нахил лінійної ділянки графіка, пов’язаний із фрактальною розмірністю поверхні [186].

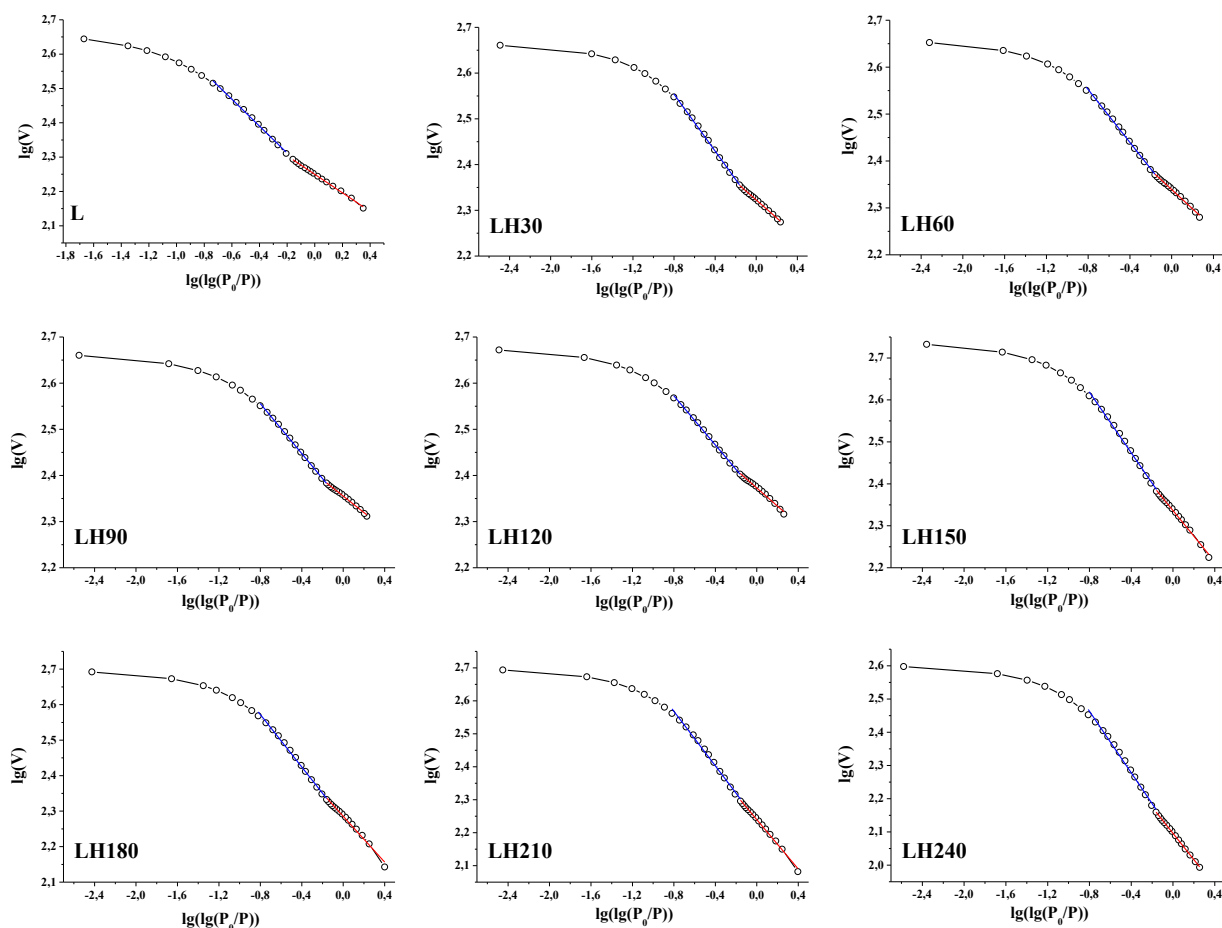


Рис. 3.13. Залежності $\lg V$ від $\lg(\lg(P_0/P))$, отримані з ізотерм адсорбції азоту для вихідного та термічно модифікованих зразків LH30-LH240. (Червона лінія – діапазон 1, синя лінія – діапазон 2).

Апроксимація наведених кривих (рис. 3.13) прямими лініями у різних діапазонах відносних тисків дозволяє визначити величину A за нахилом прямої. Визначивши нахил лінійної ділянки графіка розраховано значення фрактальної розмірності D за допомогою співвідношень: $D = A + 3$ або $D = 3A + 3$. При низьких відносних тисках P/P_0 (діапазон 1, рис. 3.13), на початковій стадії адсорбції, коли молекули азоту взаємодіють із поверхнею адсорбату, переважають сили Ван-дер-Ваальса, а вплив сил поверхневого натягу на межі газ-рідина можна знехтувати. У цьому випадку зв'язок між параметрами A і D описується рівнянням: $D = 3A + 3$. У процесі багатошарової адсорбції (діапазон 2, рис. 3.13) домінують сили поверхневого натягу на межі газ-рідина, тому доцільно застосовувати співвідношення: $D = A + 3$ [187].

Використавши коефіцієнти із рівнянь прямих якими наближали ізотерми адсорбції (рис. 3.25), обчислено значення фрактальної розмірності (табл.3.6) вихідного та термічно активованих НВМ у діапазонах моношарової та багатошарової адсорбції.

Таблиця 3.6.

Значення фрактальних розмірностей отриманих для досліджуваних НВМ

Зразок	Діапазон І моношарова адсорбція		Діапазон ІІ багатошарова адсорбція	
	A	$D = 3A + 3$	A	$D = A + 3$
L	-0,27	2,19	-0,39	2,61
LH30	-0,205	2,385	-0,311	2,689
LH60	-0,197	2,409	-0,282	2,718
LH90	-0,178	2,466	-0,27	2,73
LH120	-0,196	2,412	-0,27	2,73
LH150	-0,305	2,085	-0,362	2,638
LH180	-0,322	2,034	-0,369	2,631
LH210	-0,374	1,878	-0,414	2,586
LH240	-0,396	1,812	-0,436	2,564

У діапазоні I (моношарової адсорбції) фрактальна розмірність вихідного зразка L становить 2,19, що вказує на певну шорсткість та неоднорідність поверхні. Після початкових стадій термічної активації (LN30-LN90) спостерігається поступове зростання D від 2,385 до 2,466. Це свідчить про підвищення нерівномірності та розвитку мікропористої структури, ймовірно внаслідок утворення нових пор чи активних центрів. Максимальне значення фрактальної розмірності зафіксовано для зразка LN90 ($D = 2,466$), що вказує на найбільш розвинену і неоднорідну поверхню серед усієї серії. Подальше збільшення часу активації (LN120-LN240) призводить до зниження D, аж до 1,812 для LN240, що може бути пов'язано з частковою консолідацією структури, злиттям пор і вирівнюванням поверхні.

У діапазоні II (багатошарової адсорбції) значення D є вищими, ніж у моношаровому режимі, коливаючись у межах 2,56-2,73. Це вказує на те, що при заповненні пор декількома шарами молекул азоту вуглецева поверхня проявляє вищу ефективну шорсткість. Найбільші значення фрактальної розмірності зафіксовано для зразків LN90-LN120 ($D = 2,73$), що корелює з найбільш інтенсивним розвитком пористої структури на даному етапі активації. Для зразків після тривалішої активації (LN150-LN240) відмічається поступове зменшення D до 2,564, що свідчить про тенденцію до зниження поверхневої нерівномірності та більш впорядкованої морфології.

Розраховані значення фрактальної розмірності підтверджують, що процес термічної активації суттєво впливає на поверхневу топографію вуглецевих матеріалів. На початкових стадіях (до 90 хв) відбувається зростання фрактальної розмірності за рахунок утворення нових пор і дефектів, тоді як подальше збільшення часу активації призводить до часткової консолідації та вирівнювання поверхні.

3.4. Моделювання пористої структури НВМ

Мікро- та мезопористі вуглецеві матеріали широко використовуються для зберігання електроенергії [188], очищення стічних вод [189], сепарації газів [190], зберігання водню [191] чи каталізу [192]. Для всіх цих випадків вуглецевий матеріал повинен мати розвинуту площу поверхні та контрольовану нанопористу структуру. Крім загальної площі поверхні, яка зазвичай залежить безпосередньо від макроскопічних властивостей вуглецевого матеріалу, морфологія пор також впливає на його ємнісні характеристики [193]. Локальна форма пор впливає на силу взаємодії між вуглецевим матеріалом і йонами використовуваного електроліту. Щоб оптимізувати вуглецевий матеріал до конкретного виду електроліту потрібно враховувати не тільки величину питомої площі поверхні, а також розмір і форму пор та фрактальну розмірність матеріалу. Поєднання адсорбційного методу, який дає інформацію про розкриті пори, методом малокутового X-променевого розсіювання (SAXS) можна отримати інформацію також про закриті пористість. Дані отримані методом SAXS містять додаткову структурну інформацію, проте, дані розсіювання не можуть бути однозначно перетворені в модель реального простору пор, оскільки кілька різних структур пор можуть давати однакову інтенсивність розсіювання [194].

Малокутове X-променеве розсіювання є ефективним методом для аналізу наноструктурованих матеріалів, зокрема нанопористих вуглецевих матеріалів. Цей метод дозволяє отримувати інформацію про пористість, розподіл розмірів пор, фрактальну структуру та морфологічні особливості вуглецевого матеріалу в діапазоні від декількох нанометрів до десятих мікрметра [195]. Отже вдосконалення моделей структури мікропористого вуглецевого матеріалу та розуміння неоднозначностей вимагає стратегій, які роблять адсорбцію газу та дані SAXS кількісно порівнянними [196, 197]. Криві розсіювання отримані від вихідного (L) та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів (LH30-LH240) представлено на (рис. 3.14). На графіках (рис. 3.14),

представлено залежність відносної інтенсивності в логарифмічному масштабі від хвильового вектору s , в діапазоні значень останнього $s \approx 0,2\text{--}1,6 \text{ нм}^{-1}$. Всі графіки мають схожий профіль при високих значеннях s ($s > 0,8 \text{ нм}^{-1}$), що може означати збереження пористої структури. Зміни здебільшого відбуваються в області малих s , що відповідає за зміну нанопористої структури.

Крива розсіяння отримана для вихідного матеріалу (рис. 3.14, L) характеризується експоненціальною залежністю інтенсивності від хвильового вектору без виражених максимумів, що свідчить про відсутність чіткої пористої структури або дуже слабку впорядкованість структури. На розвиток пористої або агрегованої структури для термічно модифікованих матеріалів (рис. 3.14, LH30 – LH240) вказує зростання відносної інтенсивності при малих значеннях s . Термічна модифікація призводить до зародження та розвитку пористої структури та зміни фрактальної розмірності, на що вказує зміна нахилу кривих розсіяння для матеріалів LH60 – LH180. При зростанні тривалості термічної обробки спостерігається поступове зростання інтенсивності при малих s для матеріалів LH30 $\rightarrow$ LH90, що може бути ознакою початку формування пористої структури.

В наступному діапазоні ізотермічної витримки (LH120 $\rightarrow$ LH180) інтенсивність розсіяння стає ще вищою при малих s , що свідчить про інтенсивніший розвиток пористої структури або зміну розміру агрегатів. Для матеріалів LH210 – LH240 інтенсивність виходить на максимум та відбувається її спад порівняно з попередніми зразками. Це може свідчити про руйнування стінок пор та їх злиття в результаті чого відбувається стабілізація структури та розвиток мезопор внаслідок тривалого температурного впливу.

Слід відмітити, що відмінність у поведінці кривих інтенсивності спостерігається тільки при малих значеннях s , що вказує на зміну в пористій структурі матеріалу. Також у деяких зразках спостерігаються мінімальні перегини або локальні особливості, які можна інтерпретувати як появу специфічного розміру пор або інтермолекулярних відстаней. Термообробка суттєво впливає на структуру вуглецевих матеріалів. Оптимальний час

термообробки для розвитку пористості може бути в межах 120–180 хв, після чого ймовірно починається структурна деградація або стабілізація. SAXS-дослідження підтверджує дані отримані із низькотемпературної порометрії про формування пористої мезо- або макроструктури після температурної модифікації.

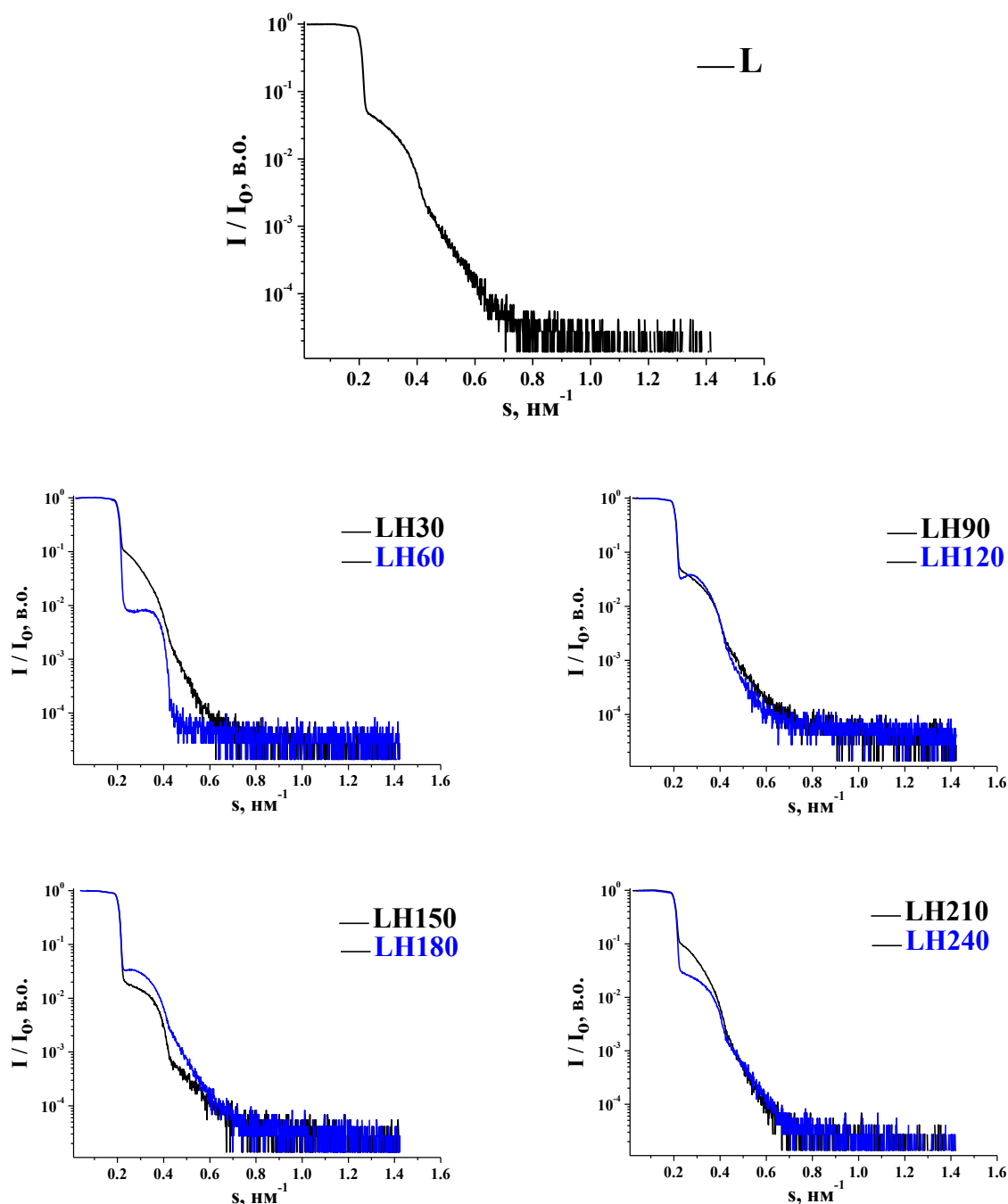


Рис.3.14. Криві відносної інтенсивності малокутового X-променевого розсіяння вихідного (L) та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів (LH30-LH240)

Для інтерпретації даних SAXS застосовують різні підходи, серед яких метод Гін'є [198] та метод Порода [199]. Метод Гін'є використовується для визначення радіусу інерції частинок або пор при малих кутах розсіювання, що дозволяє оцінити середній розмір нанопор або агрегованих структур. Метод Порода, у свою чергу, дозволяє аналізувати поверхневу шорсткість та густину меж поділу фаз, що є важливим для характеристики пористих матеріалів із розвиненою поверхнею.

Припускаючи, що пори у досліджуваних вуглецевих матеріалах є однорідними і обмежуючись низькими значеннями s , де інтенсивність розсіювання не залежить від внутрішньої структури або форми вуглецевої частинки, можна використати наближення Гін'є. При малих кутах розсіювання наближення Гін'є дозволяє описати залежність інтенсивності розсіювання $I(s)$ від величини розсіювального вектору s . Наближення Гін'є стверджує, що при малих значеннях хвильового вектору профіль розсіювання можна апроксимувати наступним чином:

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

де $I(s)$ – інтенсивність розсіювання при заданому s , $I(0)$ – інтенсивність у нульовому напрямку ($s=0$), R_g – радіус гірації. Для визначення радіуса гірації потрібно отримати залежність $\ln(I(s)/I(0))$ від s^2 . У межах дії наближення Гін'є отримана залежність повинна мати лінійну форму. Кут нахилу прямої дає змогу обчислити радіус гірації.

Криві Гін'є, побудовані для вихідного зразка (L) та термічно активованих вуглецевих матеріалів (LN30–LN240), наведені на рисунку 3.15. Усі криві демонструють лінійні ділянки у координатах $\ln(I(s)/I(0))$ проти s^2 , що підтверджує застосовність наближення Гін'є та дозволяє коректно оцінити радіус гірації (R_g) пористих структур. З метою коректної оцінки радіуса гірації наближення Гін'є проводили в області $s_{min} \cdot R_g > 0,1$ та $s_{max} \cdot R_g < 1,35$. Похибка вимірювання становила 10 %.

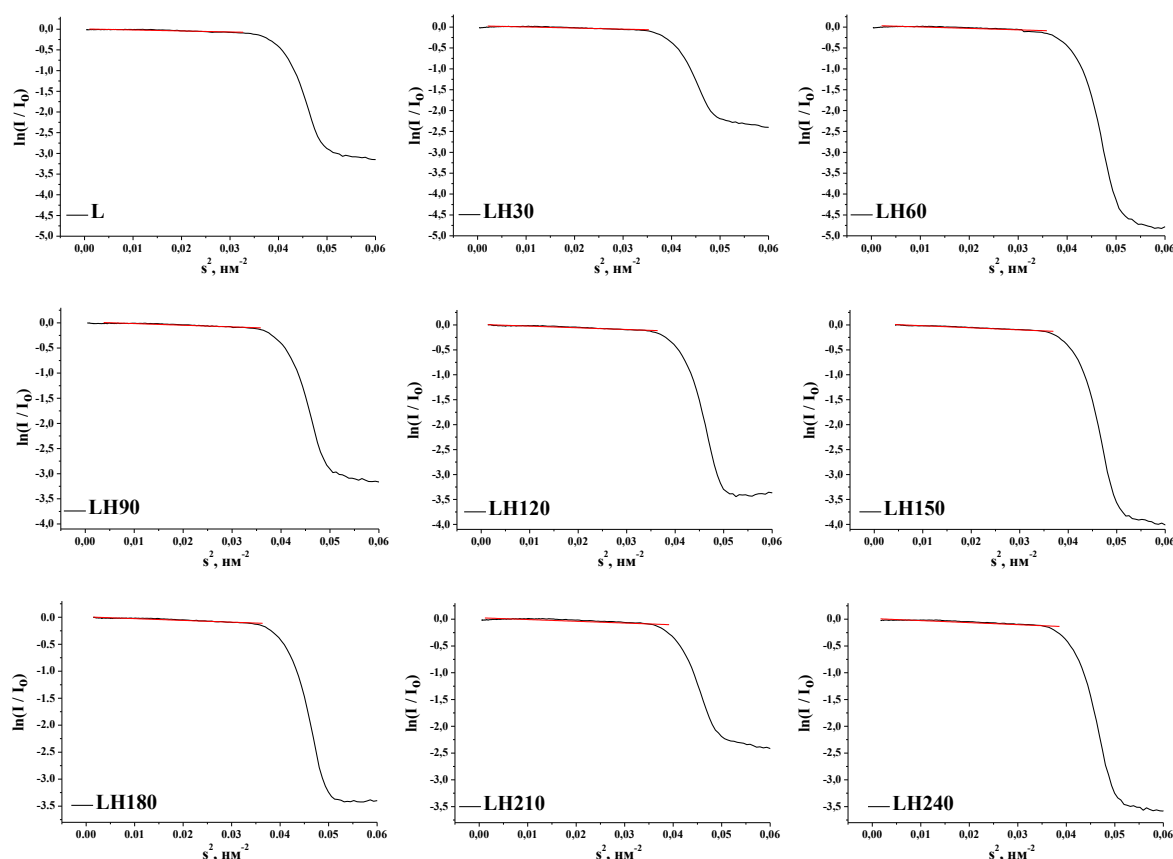


Рис. 3.15. Криві X-променевого розсіювання в координатах Гіньє та їх наближення для вихідного (L) та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів (LH30-LH240)

Розраховані значення R_g наведені в таблиці 3.7. Для вихідного зразка L значення R_g становить 2,69 нм, що свідчить про початкову наявність дрібнопористої структури. Після термічної активації протягом 30 хв (LH30) радіус гірації незначно зростає до 2,81 нм, що може бути пов'язано з частковим розкриттям закритих пор.

Таблиця 3.7.

Радіус гірації обчислений з SAXS кривих для вихідного (L) та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів (LH30-LH240)

Зразок	L	LH30	LH60	LH90	LH120	LH150	LH180	LH210	LH240
R_g , нм	2,69	2,81	3,24	3,15	3,20	3,53	3,13	3,14	3,39

Найбільші зміни спостерігаються при активації протягом 150-240 хв. Значення R_g у зразку LH150 становить 3,53 нм, а в LH240 – 3,39 нм, що

свідчить про помітне укрупнення нанопористих доменів або часткове злиття менших пор в більші. Це узгоджується з припущенням, що при довготривалій активації у повітряному середовищі може відбуватись поверхневе вигорання вуглецю, що відкриває або розширює існуючі пори. Слід відзначити, що після досягнення максимуму (LN150), R_g дещо зменшується у зразках LN180 і LN210, можливо, внаслідок часткової структурної деградації або рекомбінації пор. Утім, при подальшому збільшенні тривалості (LN240), спостерігається повторне зростання R_g до 3,39 нм, що може свідчити про завершальну фазу стабілізації мезопористої структури.

Для отримання більш наочного уявлення про фізичні розміри пор у нанопористих вуглецевих матеріалах, обчислені радіуси гірації (R_g), отримані з кривих Гіньє, було використано для оцінки ефективного радіуса пор (R_p) [198]. З цією метою було застосовано модель, в якій пори наближено до сферичної форми. Відомо, що для однорідної сфери радіус гірації пов'язаний з її геометричним радіусом співвідношенням: $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} \cdot R_p$. Таким чином, розраховані значення R_p можна розглядати як оцінку середнього розміру пор у межах припущеної сферичної морфології. Отримані результати представлено на рисунку 3.16 та використано для подальшої інтерпретації змін у пористій структурі внаслідок термічної активації.

Отримані результати свідчать, що термічна активація значно впливає на нанопористу структуру вуглецевих матеріалів. Найбільше збільшення радіуса пор спостерігається після 150 хв термообробки при 400 °C. Це може вказувати на оптимальні умови активації для формування розвиненої пористої структури, придатної для сорбційного застосування або як основи для електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів.

Аналіз кривих Гіньє дозволив оцінити характерні розміри мезопор у досліджуваних вуглецевих матеріалах, однак цей підхід ефективний лише в області малих розсіювальних векторів, де справедливе наближення $s \cdot R_g < 1,35$ та не враховано внутрішню структуру вуглецевого матеріалу [198]. Для більш

повної характеристики пористої структури, зокрема для визначення шорсткості поверхні, фрактальної будови та густини меж фазового розділу, доцільним є застосування методу Порода [199].

Отримані результати свідчать, що термічна активація значно впливає на нанопористу структуру вуглецевих матеріалів. Найбільше збільшення радіуса пор спостерігається після 150 хв термообробки при 400 °С. Це може вказувати на оптимальні умови активації для формування розвиненої пористої структури, придатної для сорбційного застосування або як основи для електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів.

Аналіз кривих Гіньє дозволив оцінити характерні розміри мезопор у досліджуваних вуглецевих матеріалах, однак цей підхід ефективний лише в області малих розсіювальних векторів, де справедливе наближення $s \cdot R_g < 1,35$ та не враховано внутрішню структуру вуглецевого матеріалу [198]. Для більш повної характеристики пористої структури, зокрема для визначення шорсткості поверхні, фрактальної будови та густини меж фазового розділу, доцільним є застосування методу Порода [199].

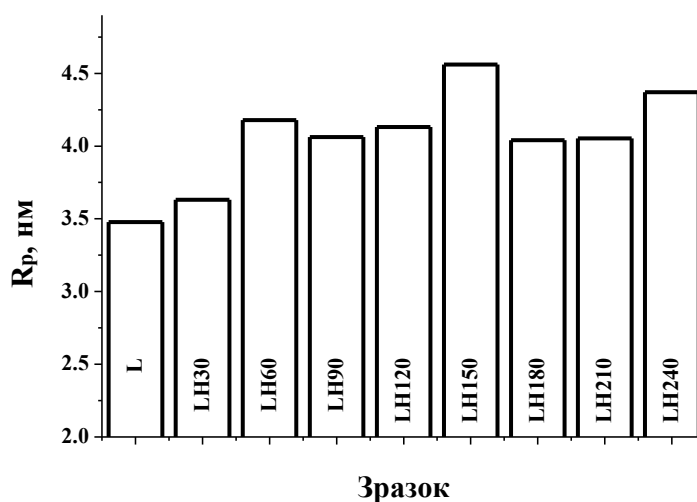


Рис. 3.16. Радіус пор обчислений з SAXS кривих для вихідного (L) та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів (LH30-LH240)

Метод Порода використовується в області великих значень s , де інтенсивність розсіювання демонструє степеневу залежність від хвильового вектору. Цей підхід дозволяє зробити висновки про морфологію пористого середовища – зокрема, про фрактальну розмірність поверхні або масиву, а також про ступінь компактності наноструктури. Такий аналіз є особливо актуальним для нанопористих вуглецевих матеріалів, оскільки їхні властивості, включно з сорбційними та електрохімічними, тісно пов'язані з геометрією внутрішньої поверхні [200].

Метод Порода застосовується до аналізу області великих розсіювальних векторів s , де інтенсивність розсіювання $I(s)$ описується степеневою залежністю. Для однорідних систем з чітко вираженим міжфазним розділом класична форма рівняння Порода встановлює залежність між $I(s)$ та s^{-4} . У випадку нанопористих вуглецевих матеріалів, лінійна ділянка на графіку Порода, побудованому в області великих значень s , дозволяє не лише підтвердити наявність чітких меж між порами та вуглецевою матрицею, але й оцінити ступінь структурної фрактальності. У логарифмічному масштабі криві Порода мають вигляд: $\log I(s) = -n \log s + \log B$, де B – константа, пов'язана з контрастом між фазами та площею поверхні, а n – нахил прямої [199]. Графік залежності $\log I(s)$ від $\log s$ в області Порода повинен бути лінійним, а кут нахилу прямої дозволяє зробити висновок про морфологію зразка. Якщо нахил прямої близький до 4, це свідчить про гладкий характер пористої поверхні. Якщо ж нахил перебуває в межах від 3 до 4, можна зробити висновок про наявність фрактальної шорсткості, тобто ієрархічної структури поверхні з наномасштабними нерівностями, що потенційно покращують сорбційні властивості та електродну активність.

Криві Х-променевого розсіювання побудовані в координатах Порода для вихідного (L) та термічно активованих вуглецевих матеріалів (LN30–LN240), наведені на рисунку 3.17. Наближення Порода проводилося для значень хвильових векторів, щоб виконувалася умова $s > 1/R_g$ і обмежувались ділянкою де наявні шуми.

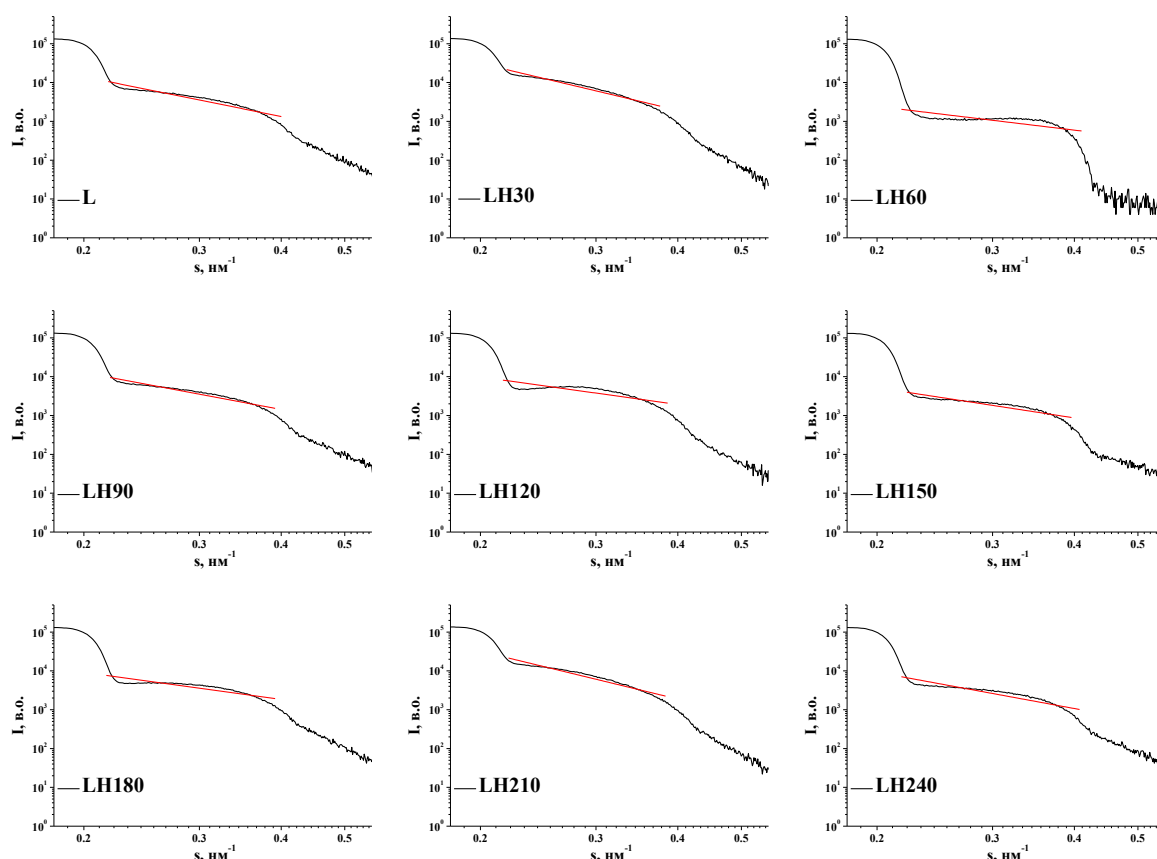


Рис. 3.17. Криві X-променевого розсіювання в координатах Порода та їх наближення для вихідного (L) та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів (LH30-LH240)

На кривих (рис.3.17) присутні лінійні ділянки, для яких було обчислено нахил прямої (табл. 3.8). Із отриманих результатів можна припустити, що вуглецеві матеріали LH30 та LH210 мають $n \approx 4$, що свідчить про гладку межу

Таблиця 3.8.

Коефіцієнт Порода обчислений з SAXS кривих для вихідного (L) та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів (LH30-LH240)

Зразок	L	LH30	LH60	LH90	LH120	LH150	LH180	LH210	LH240
n	3,3	4,1	2,4	3,4	2,7	2,6	2,4	4,0	3,3

фаз і класичне поверхнєве розсіяння за Породом. Матеріали з $n < 3$ (LH60, LH120, LH150, LH180) демонструють фрактальну морфологію поверхні або об'ємну неоднорідність, характерну для більш пористих або менш

впорядкованих структур. Матеріали (L, LN90, LN240) в яких індекс Порода знаходиться в межах $3 < n < 4$ мають поверхневу фрактальність, що відповідає нерівній, але не хаотичній морфології.

Для всіх вуглецевих матеріалів індекс Порода змінюється в межах 2,4 – 4,1, що вказує на залежність структурних властивостей від ступеня активації зразка. Спостерігається періодичне чергування гладких і фрактальних характеристик, що може бути пов'язано з механізмом формування пор під час термічної обробки.

РОЗДІЛ 4. ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СИСТЕМ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ

4.1. Аналіз структурних змін пористих вуглецевих матеріалів методом раманівської спектроскопії

Процес активації пористих матеріалів, наприклад, вуглецевих, призводить до значних змін у їхній структурі, включаючи збільшення пористості та поверхневої площі. Метод раманівської спектроскопії дозволяє відстежувати ці структурні зміни, викликані різними методами активації (наприклад, термічною чи хімічною), а також може допомогти оцінити розміри графеноподібних доменів (латеральних кристалітів) у нанопористих вуглецевих матеріалах. Оскільки структурні особливості пористих вуглецевих матеріалів безпосередньо впливають на їхні функціональні властивості (наприклад, ємність суперконденсаторів, каталітичну активність, сорбційну здатність), аналіз раманівських спектрів допомагає оптимізувати ці матеріали для конкретних застосувань.

Пористі ВМ мають складну будову, що складається з розупорядкованих графеноподібних фрагментів з дефектами. РС дуже чутлива до цих структурних особливостей. D-смуга в раманівському спектрі ($\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) пов'язана з дефектами та порушеннями симетрії в графітоподібній структурі, а її інтенсивність зростає зі збільшенням кількості дефектів. G-смуга ($\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$) відповідає коливанням атомів вуглецю в sp^2 -гібридизованих площинах, характерних для графіту. Її інтенсивність корелює з наявністю упорядкованих графітових доменів. Аналіз співвідношення інтенсивностей D/G смуг (I_D/I_G) дозволяє оцінити ступінь графітизації та кількість дефектів у матеріалі [200, 201].

Раманівські спектри для АВМ, отриманих при різних режимах термохімічної активації, показані на рис. 4.1, 4.2 та 4.3. Усі спектри мають

характерні для вуглецевих матеріалів дві основні смуги: D-смугу, яка пов'язана з дефектами кристалічної структури вуглецю, наявністю sp^3 -гібридизованих атомів вуглецю, порушеннями в графенових шарах (наприклад, граничні дефекти, вакансії, аморфні області) та G-смугу, яка відповідає коливанням sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю у графені або графітоподібних структурах.

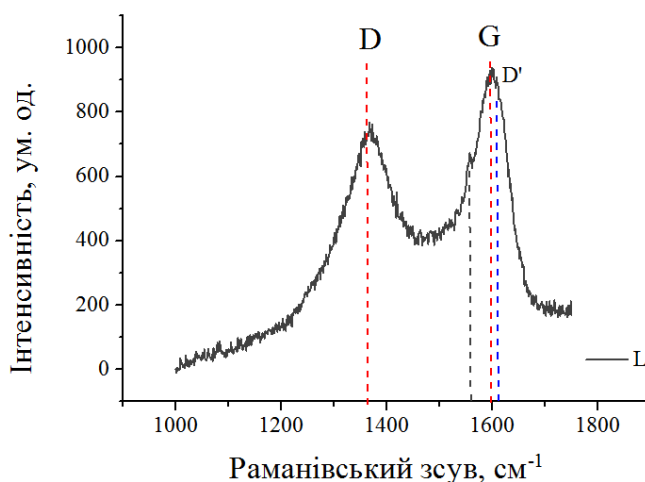


Рис. 4.1. Експериментальні раманівські спектри для вуглецевого матеріалу серії L

Окрім основних смуг, на раман-спектрах для зразків АВМ можна візуально спостерігати ще пік в околі $\sim 1620\text{ см}^{-1}$ (D'-смуга). D'-смуга може свідчити про більш дрібні дефекти, домішки або багатошаровість вуглецевого матеріалу. Плече або субпік в околі $\sim 1550\text{ см}^{-1}$, який є частиною складної структури широкої G-смуги – аморфна складова G-смуги (в sp^2 доменах) – може вказувати на поліконденсовані ароматичні системи, sp^2/sp^3 змішані зв'язки чи наявність функціональних груп, особливо $-C=C-$ в кисневмісних ароматичних кільцях, як наслідки хімічної функціоналізації після активації. Ці піки характерні для вуглецевих матеріалів, особливо аморфних, активованих, наноструктурованих та графітоподібних форм. АВМ містить неоднорідні графітоподібні домени, які можуть бути невеликі за розміром (кілька нанометрів), високодефектні або із спотвореною площинною структурою. Також ймовірна присутність ароматичних фрагментів, залишених після

хімічної активації (наприклад, залишки лігноцелюлозної сировини або сполуки з карбоксильними/фенольними групами).

Порівняльний аналіз раманівських спектрів дозволяє оцінити вплив різних обробок на структурні характеристики вуглецевих матеріалів, зокрема на ступінь графітизації та кількість дефектів. Смути в раманівському спектрі для вихідного лазка L (рис. 4.1) є відносно широкими та мають згладжену форму, що типово для неупорядкованих вуглецевих матеріалів. Для зразка L візуально співвідношення інтенсивностей D- і G-смути (I_D/I_G) є досить високим, оскільки інтенсивність D-смути є значною порівняно з G-смугою. Це свідчить про значний ступінь неупорядкованості та велику кількість дефектів у вихідному матеріалі, що характерно для аморфного або слабографітованого вуглецю. Піки є відносно широкими, що також вказує на низький ступінь кристалічності.

Раманівські спектри АВМ серії LH (рис. 4.2) для різної тривалості термообробки (від 30 хв до 240 хв) показують, що зі зростанням часу активації 30 хв до 120 хв (LH30-LH120), спостерігається збільшення інтенсивності обох піків, особливо G-смути. Візуально можна оцінити, що відбувається зменшення співвідношення I_D/I_G , яке свідчить про зниження кількості дефектів і зростання впорядкованості структури. G-пик стає більш вираженим, що вказує на наростання графітизації.

Із збільшенням тривалості термообробки від 150 хв до 240 хв (рис. 4.2, б), інтенсивність D-смути зростає сильніше, ніж G-смути, а співвідношення I_D/I_G збільшується, що вказує на появу нових дефектів, ймовірно через структурну деградацію або утворення аморфних фаз. Значне розширення піку D може свідчити про підвищену дезорганізацію структури. Отже, оптимальна впорядкованість структури спостерігається приблизно при тривалості термообробки 120 хв. Для зразків АВМ, отриманих при 120 хв і 150 хв, домінують дефекти, що зменшує якість графітоподібної структури. При високих часах термообробки, впродовж 180-240 хв структура деградує, ймовірно через надмірне вигорання вуглецевого матеріалу.

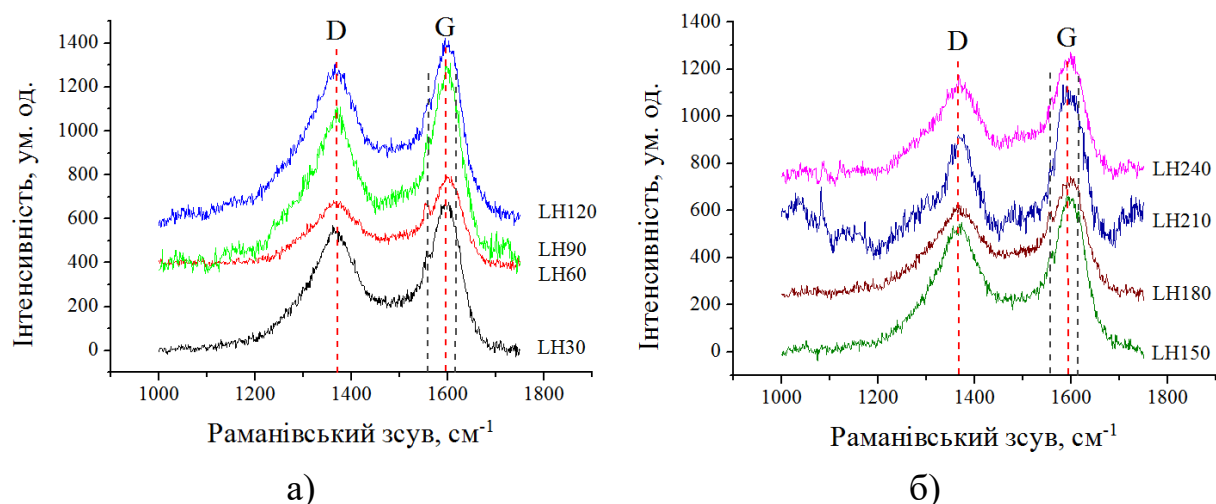


Рис. 4.2. Експериментальні раманівські спектри для активованих при температурі 400 °С ВМ (серія LH)

Спектри раманівської спектроскопії для вуглецевих зразків LD30-LD120 (рис. 4.3, а) демонструють збільшення загальної інтенсивності зі збільшенням тривалості термообробки, подібне до інших серій. Оцінені візуально співвідношення I_D/I_G для цієї серії також демонструють тенденцію до зменшення зі збільшенням часу активації, що свідчить про покращення графітової структури.

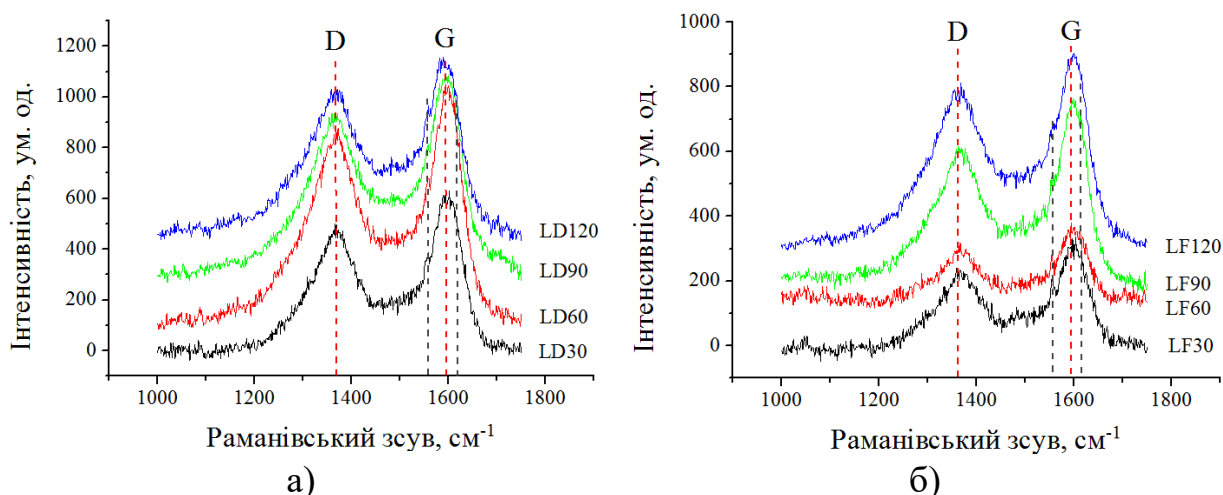


Рис. 4.3. Експериментальні раманівські спектри для ВМ активованих при 450 °С серія LD а) та 500 °С серія LF б)

Для АВМ серія LF (рис. 4.3, б), в процесі збільшення часу термічної обробки від 30 хв до 120 хв (LF30-LF120) спостерігається помітне зростання загальної інтенсивності раманівського сигналу та помітне збільшення G-смуги відносно D-смуги. Обидві смуги чіткі, а візуальна оцінка співвідношення I_D/I_G помітно зменшується від LF30 до LF120, особливо для зразків LF90 та LF120. Це вказує на прогресивне підвищення ступеня графітизації та зменшення кількості дефектів у цій серії. G-смуга стає більш вираженою і вузькою, що свідчить про утворення більших та більш впорядкованих графітових доменів.

Отже, порівняно з вихідним зразком L, усі термооброблені серії (LH, LF, LD) демонструють збільшення загальної інтенсивності раманівського сигналу. Це може вказувати на підвищення концентрації вуглецю або покращення раманівської чутливості матеріалу після обробки. Характерні D- та G-смуги залишаються основними структурними елементами спектрів, що підтверджує вуглецеву природу матеріалів. Серія LF найбільш помітно демонструє покращення графітової структури порівняно з вихідним зразком L. Зразки LF90 та LF120 показують значне зменшення співвідношення I_D/I_G , що свідчить про зменшення дефектів та збільшення розміру графітових кристалітів. Це вказує на те, що режими термохімічної обробки, застосований для серії LF, є найефективнішим для графітизації та підвищення впорядкованості. Серії LH та LD також показують певні зміни порівняно з L (наприклад, збільшення інтенсивності), покращення графітової структури (зменшення I_D/I_G) є менш вираженим, ніж у серії LF. Це означає, що відповідні умови отримання зразків LH та LD менш ефективно сприяють зменшенню дефектів та формуванню великих графітових доменів порівняно з обробкою LF. Можна припустити, що умови обробки (температура і час), які призвели до серії LF, є найбільш оптимальними для досягнення вищого ступеня графітизації.

Кількісний аналіз раманівських спектрів для АВМ усіх серій дав можливість отримати детальнішу інформацію про ступінь графітизації та структурний безлад. Вищі значення співвідношення I_D/I_G (понад $\sim 1,0$) зазвичай вказують на більшу кількість дефектів або меншу ступінь графітизації, а також

пов'язано з високою питомою поверхнею і пористістю. Низькі значення співвідношення I_D/I_G ($< 0,8$) – більша впорядкованість, більш графітоподібна структура, в результаті чого, АВМ може характеризуватися кращою електропровідністю і структурною стабільністю [203].

Для нелінійної апроксимації піків використовували універсальну модель псевдо-Voigt (Lorentz $\times$ Gaussian), оскільки Лоренцівська (Lorentz) математична функція використовується для ідеальних кристалічних зразків, Гауссова (Gaussian) – для сильно аморфних або дефектних зразків. АВМ – це сильно дефектний, переважно аморфний матеріал, який містить короткі графітові фрагменти, але не має кристалічної структури, притаманної графену чи графіту. Використовувати моделі псевдо-Voigt для апроксимації раман-спектрів АВМ в цьому випадку обґрунтовується тим, що в ній поєднано два фізичні ефекти: 1) Лоренцова складова – враховує внутрішнє (природне) розширення піку через фундаментальні вібраційні процеси; 2) Гауссова складова – моделює розширення через дефекти, неупорядкованість, флуктуації, інструментальні ефекти – усе, що типово для аморфного/дефектного матеріалу [204, 205, 206, 207, 208].

Приклад апроксимації експериментальних раман-спектрів для зразків АВМ на дві смуги (D і G) представлений на рис. 4.4.

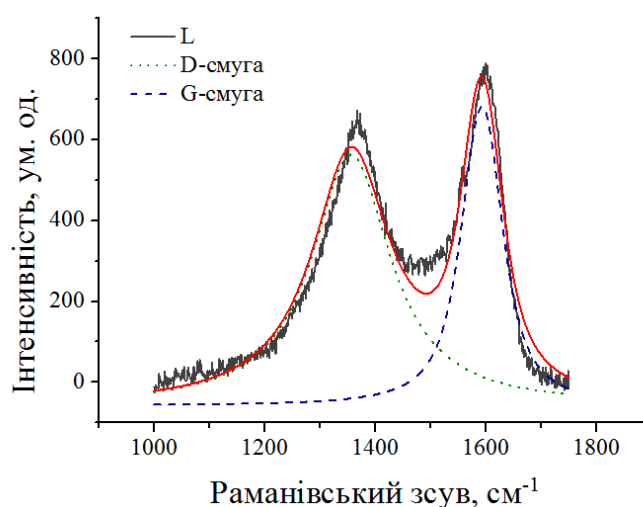


Рис. 4.4. Апроксимація експериментального раманівського спектра зразка вуглецевого матеріалу серії L.

Аналогічним чином було здійснено апроксимацію D- і G-піків для інших зразків АВМ. Коефіцієнт детермінації R^2 для отриманих апроксимацій становив $> 0,95$. Розрахунок розміру графітових кристалітів (L_a) з раманівських спектрів АВМ здійснювали на основі аналізу інтенсивностей піків D та G за наступним співвідношенням:

$$L_a(\text{нм}) = (2,4 \cdot 10^{-10}) \lambda^4 \frac{I_G}{I_D}, \quad (4.1)$$

де $\lambda = 457 \text{ нм}$ – довжина хвилі збудження (в нанометрах) лазерного випромінювання, I_D , I_G – інтегральні інтенсивності (або площі) D- та G-піків відповідно.

Для вихідного зразка L середній розмір графітових фрагментів має значення 5,9 нм, що відповідає характеристикам матеріалу з наноструктурованою, переважно аморфною або турбостратною структурою з наявністю невеликих упорядкованих графітоподібних доменів (~5,9 нм). Такий розмір фрагментів свідчить про часткову графітизацію, однак висока дефектність і межі між доменами обумовлюють наявність великої кількості мікро- та мезопор, а також активних поверхневих центрів. Залежність середнього розміру графітових фрагментів L_a від часу термічної активації для інших серій активованих вуглецевих матеріалів представлено на рисунку 4.5.

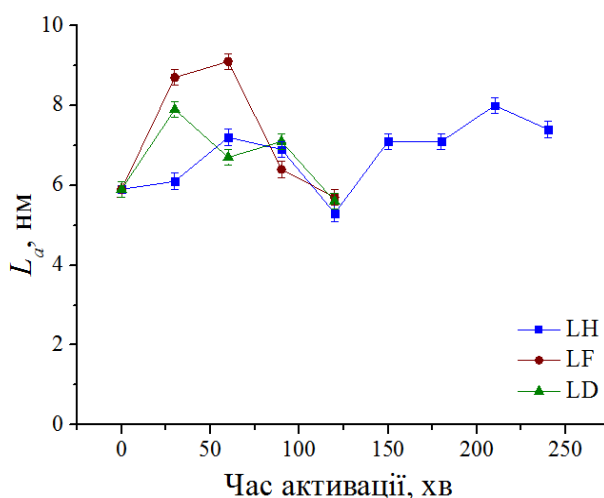


Рис. 4.5. Залежність середнього розміру графітових фрагментів L_a від часу та тривалості активації.

В процесі активації для всіх серій АВМ (рис. 4.5) спостерігається зростання L_a на початкових етапах активації (до 90 хв), що свідчить про утворення графітових фрагментів унаслідок термічної активності. Найменший розмір графітових доменів спостерігається у серії LH – 5,3 нм при 120 хв. Після 120 хв активації спостерігається стабілізація або незначне зростання L_a , що може вказувати на рекомбінацію, перегруповання або кристалізацію структури при тривалішому температурному впливі. Для серії LF збільшення тривалості активації дає найменші значення L_a після 90 хв. Це свідчить про інтенсивніше руйнування графітової структури. Подібну динаміку можна спостерігати і для серії LD. Зменшення L_a свідчить про зростання доли аморфної фази або дефектності графітових доменів, що може позитивно впливати на поверхневу активність і пористість, але знижує електропровідність. При довготривалій активації (понад 120 хв), вірогідно, починається структурне відновлення або випрямлення уламків вуглецевих ланцюгів. Активація при найвищій температурі (500 °С, серія LF) призводить до найбільшої дефектності, тоді як нижча температура (400 °С, серія LH) забезпечує більш стабільну структуру.

Ширина D- і G-смуг, а також наявність додаткових смуг (наприклад, D1, D2, D3, D4) при багатокомпонентному розкладанні раманівського спектру (рис. 4.6), можуть надати інформацію про середній розмір графеноподібних фрагментів та їхню орієнтацію. Приклад апроксимації раман-спектру АВМ (зразок LH150) п'ятьма контурами Гауса наведено на рис. 4.6. На основі даних фітінгу визначали повну ширину лінії на половині висоти (FWHM) та інтегральну інтенсивності D1, D2, D3, D4 і G-смуги.

Детальний аналіз D-смуги та інших дефектних смуг може дати уявлення про типи структурних дефектів, таких як вакансії, границі зерен, п'яти- та семичленні кільця, sp^3 -гібридизовані ділянки. D1-смуга ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) – це класична D-смуга, яка активується при наявності дефектів у sp^2 -структурі графеноподібних доменів. Ця смуга є однією з найбільш інтенсивних і її зазвичай приписують розупорядкованій графітовій ґратці (A_{1g} коливна мода).

Вона виникає через порушення симетрії в графітових шарах, що може бути пов'язано з краями графенових шарів, дефектами в площині (наприклад, вакансіями, заміщеннями), малими розмірами графітових кристалітів. Чим менші кристаліти, тим інтенсивніша D1-смука [209].

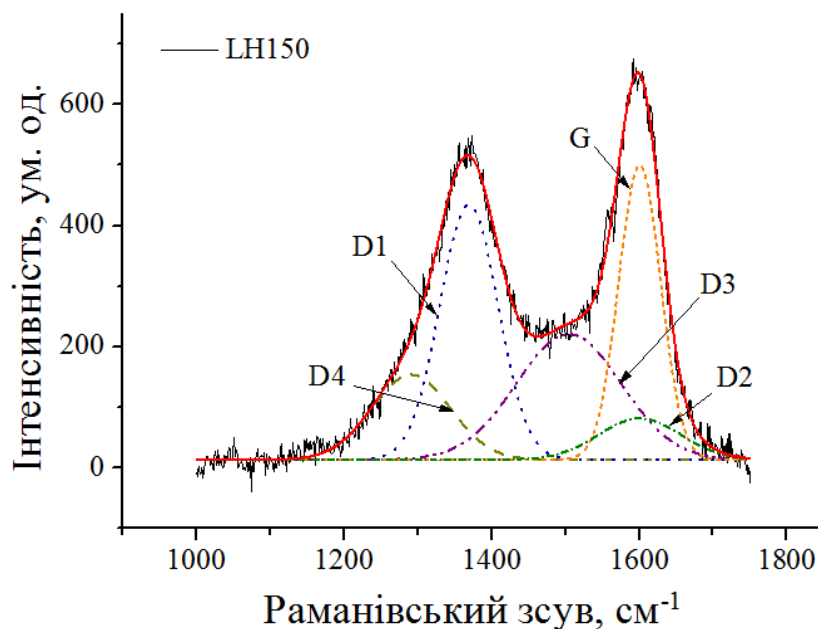


Рис. 4.6. Раман-спектр та результат його моделювання для зразка LH150

D2-смука (близько 1620 cm^{-1}) часто проявляється як плече G-смуги і також пов'язана з розупорядкуванням графітової ґратки (мода E_{2g}). Вона може бути активована структурним розупорядкуванням кристалічної ґратки графіту, особливо на поверхні графенових шарів. Її наявність завжди супроводжується присутністю D1-смуги [142]. Смука D3 (близько $1500\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$) зазвичай пов'язана з наявністю аморфного вуглецю, зокрема sp^2 -гібридизованого аморфного вуглецю, а також може вказувати на присутність органічних молекул або функціональних груп. Вона походить від «неструктурованої» частини вуглецю і може бути результатом коливань «поза площиною» через структурні дефекти та гетероатоми (наприклад, кисень, азот) [111, 210]. D4-смука (близько 1200 cm^{-1}) менш інтенсивна і її інтерпретація є найменш визначеною, проте часто її асоціюють з розупорядкованістю графітової ґратки (A_{1g} коливна мода), зокрема, sp^3 -

гібридизованими вуглецевими ланцюжками, наявністю домішок (йонних або інших), наявністю на поверхні матеріалу певних функціональних груп (таких як C–O, C=O або C–H), які впливають на структуру. Сигнал D4-смуги зазвичай зростає після хімічної активації або окиснення [211, 212].

При зміні умов термічної обробки (температури і часу) відбуваються зміни ширини піків FWHM, що свідчить про структурні зміни (рис. 4.7, а-в).

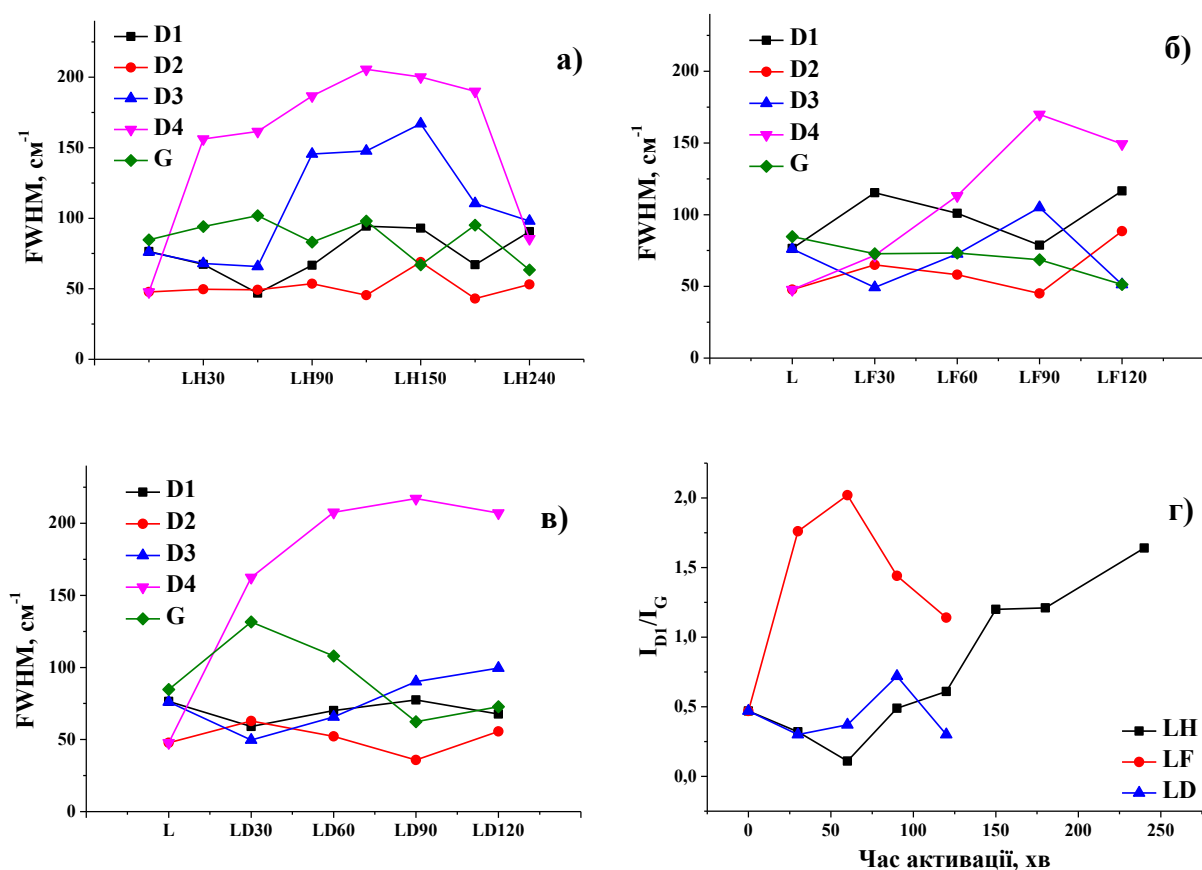


Рис. 4.7. Значення FWHM (а-в) та відношення інтегральних інтенсивностей (г) для зразків АВМ

Для серії LH помітно, що пік D4 має значну ширину, що може вказувати на більшу кількість дефектів або утворення функціональних груп. Смуги D1, D2, D3, G мають менш виражені зміни, хоча при 60-90 хв також помітне розширення. Для серії LF знову ж таки, D4 має найширшу FWHM, особливо при 120 хв. Смуги D2 і D3 демонструють стійкість до зміни ширини, тоді як D1 і G мають лише помірні коливання. Для серії LD G-смуга чітко звужується

після 30 хв, що свідчить про впорядкування структури. Для слуги D1 та D3 – помітне зростання FWHM при LD60-LD90, потім відбувається стабілізація або зменшення відповідних значень.

D1 та G-смуги змінюються в залежності від режиму активації зразка, демонструючи зміни в графітовій та дефектній структурі. На графіку (рис. 4.7, г) показано відношення інтенсивностей I_{D1}/I_G залежно від часу активації. Це ключовий параметр для визначення рівня дефектності – зі збільшенням часу активізації, значення змінюється, відображаючи зростання/зменшення дефектів у структурі вуглецю. LD демонструє зменшення I_{D1}/I_G , особливо після 120 хв, що свідчить про часткове відновлення графітоподібної структури і є типовим для більш високих температур процесу активації та зростаючій тривалості відповідного процесу. LF має стабільні значення з тенденцією до зростання, що означає збільшення дефектності з часом активації.

4.2. Електрохімічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів із різними струмопровідними добавками

Електрохімічні конденсатори – це нова технологія накопичення енергії, пов'язана зі швидкими коливаннями потужності, зменшенням розміру акумуляторної батареї або економією органічного палива [213]. Структура електрода має значний вплив на ємність та вихідну потужність ЕК. Тому правильний вибір матеріалів електродів та процедури їх підготовки дуже важливі для досягнення високої питомої потужності та високої питомої енергії. Пориста структура НВМ, широко використовуваного як матеріал електрода [214] через високу питому площу, призводить до низької електропровідності електрода та потребує струмопровідної добавки для зменшення внутрішнього опору. Зазвичай як струмопровідну добавку використовують сажу (Carbon Black) [215]. Іноді для цієї мети також використовуються вуглецеві нанотрубки (багато- або одностінні), графіт, графен чи оксид графену [216]. Вуглецеві нанотрубки мають високе

співвідношення довжини до діаметра, що створює ефективну провідну мережу в електроді, покращуючи перенесення електронів. Проте виникають труднощі рівномірного розподілу їх в композиті з НВМ, а також висока їх вартість. Графен і графеноподібні матеріали мають виняткову електропровідність, високу площу поверхні та механічну міцність. Вони можуть значно підвищити ємність і потужнісні характеристики ЕК. Графіт характеризується високою провідністю, стабільністю, добрим контактом із НВМ, проте графіт менш ефективний при дуже малих розмірах частинок. Одна з найпоширеніших і найдоступніших струмопровідних добавок – це сажа або, так званий, чорний вуглець (наприклад, Super P, Ketjenblack EC-600JD). Він забезпечує хорошу провідність і сприяє формуванню сітки, яка покращує контакт між активними матеріалами.

У роботі, для покращення електропровідності вуглецевого матеріалу, були досліджені такі провідні добавки як графіт (фірми Aldrich), окислений графіт, терморозширений графіт і сажа (Super-P, Китай). На основі отриманого вихідного НВМ (зразок L) та вищевказаних струмопровідних добавок були підготовлені композитні електроди, які містили 75 % НВМ і 25 % струмопровідної добавки. Електрохімічні дослідження композиту НВМ/струмопровідна добавка проводили за допомогою двохелектродної комірки (рис. 4.8) у 33% водному розчині КОН.

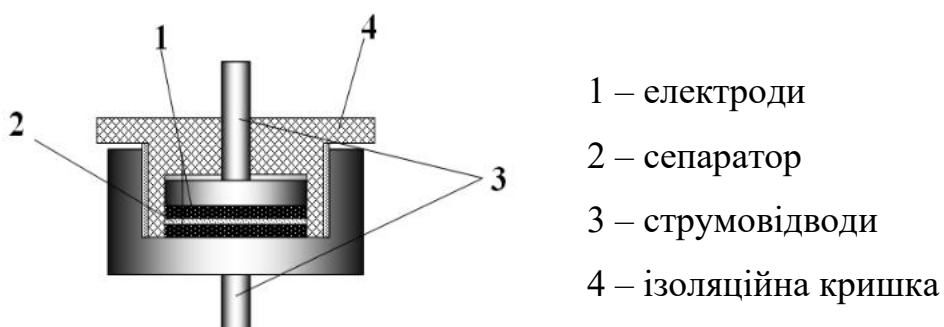


Рис. 4.8. Схема двохелектродної комірки для електрохімічних досліджень [217]

На рис. 4.9 зображено графіки Найквіста для електрохімічних комірок з композитними електродами (НВМ (зразок L) / струмопровідна добавка) при

різні напрузі заряду електрохімічної системи, які дозволяє оцінити внутрішні опори електрохімічної системи та механізми накопичення заряду в ній. Як видно з рис. 4.9, годографи імпедансу для усіх зразків мають форму, типову для електрохімічних конденсаторів.

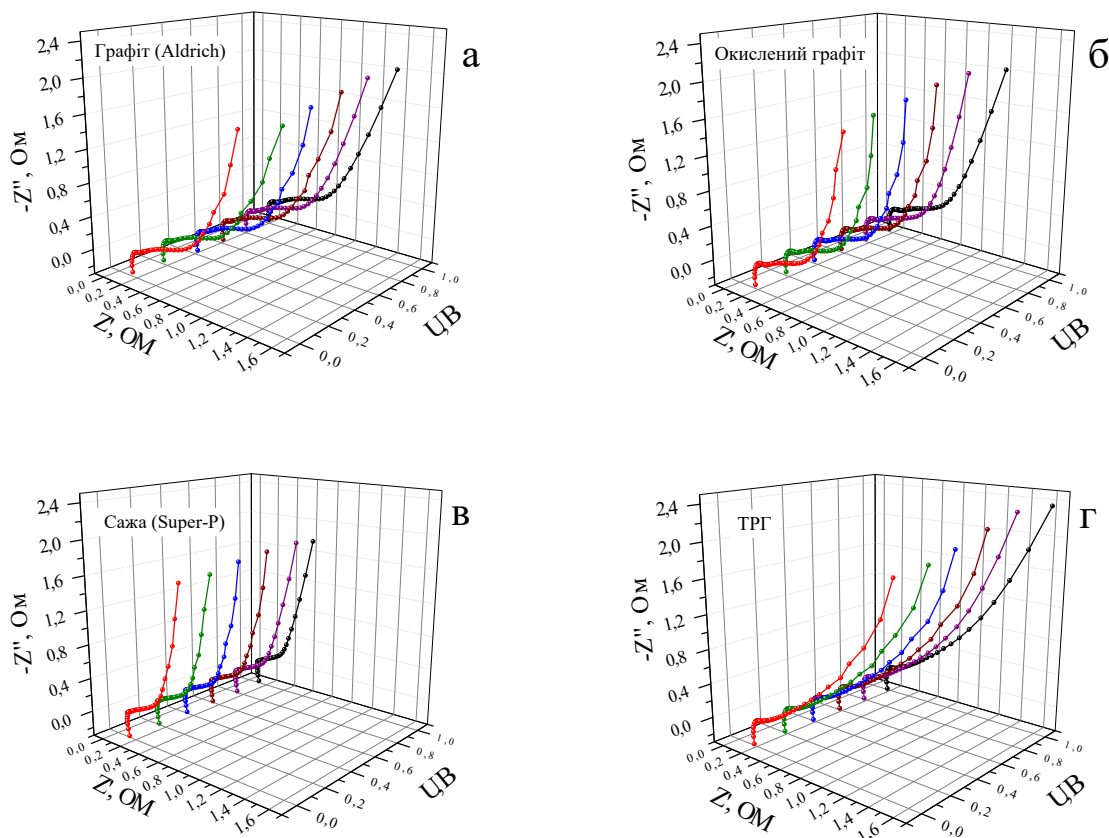


Рисунок 4.9. Діаграми Найквіста електрохімічної системи (вуглець L/струмопровідна добавка)/33% КОН

У високочастотній області 10^5 - 10^4 Гц (зліва) імпедансні спектри мають невелику вертикальну прямолінійну «індуктивну» ділянку в діапазоні у від'ємній області по осі $-Z''$, яка, зазвичай, відображає наявність провідників та підвідних контактів. Далі криві перетинають вісь Z' у точці, яка представляє собою опір розчину електроліту та/або сумарний опір контактів та електродів (R_s) [218]. На даних графіках, ця точка знаходиться приблизно на рівні 0,1-0,25 Ом. Цей опір є чисто омичним і не залежить від частоти. Це означає, що на дуже високих частотах конденсатор поводить себе як короткозамкнутий елемент, і ми вимірюємо лише опір системи. Відразу після перетину з віссю Z'

в діапазоні приблизно 10^4 - 800 Гц спостерігається дуже малий, деформований сегмент півколо, що може свідчити про наявність опору перенесення заряду (R_{ct}) і ємності ПЕШ (C_{dl}) на межі розділу електрод/електроліт. У ЕК, які мають високу питому поверхню та швидкі процеси, це півколо часто буває дуже маленьким і важко помітним або повністю відсутнім, оскільки значення R_{ct} є дуже низькими. На представлених імпедансних спектрах ця ділянка не чітко виражена як півколо, а скоріше як плавний перехід.

Ділянка у середньочастотній області відповідає переходу від резистивної поведінки до ємнісної. На графіку це видно як початок підйому кривої вгору по осі $-Z''$. Тут відбувається перехід від кінетично контрольованих процесів до процесів, які контролюються ємністю. Майже вертикальна лінія у низькочастотній області (вертикальна ділянка справа) – це найбільш характерна особливість діаграми Найквіста для ЕК. На низьких частотах всі електрохімічні системи поведуть себе як чисто ємнісний елемент. Уявна частина імпедансу ($-Z''$) різко зростає, тоді як дійсна частина (Z') змінюється незначно або залишається майже постійною і для ідеального ЕК це було б виражено чіткою вертикальною лінією під кутом 90° до осі Z' . Проте, на представлених графіках (рис. 4.9) лінія є майже вертикальною, але має невеликий нахил вправо. Це свідчить про наявність певного омичного опору, пов'язаного з порами електрода (масоперенос) або втратами енергії в системі на низьких частотах (еквівалентний послідовний опір, ESR). Чим ближче до вертикалі, тим ближче система до ідеального конденсатора. Довжина вертикальної ділянки вказує на величину ємності електрохімічної системи – чим довша і вертикальніша ця ділянка, тим більша ємність пристрою. Варто підкреслити, що найвищі значення питомої ємності зазвичай спостерігаються на дуже низьких частотах, тому електрохімічні конденсатори доцільно експлуатувати при низьких частотах або в режимі постійного струму [219].

Отже, з візуального аналізу імпедансних спектрів (рис. 4.9), можна зробити висновок, що усі використовувані струмопровідні добавки дають наступні результати: низький опір R_s , тобто електроди добре контактують з

електролітом, невеликий опір переносу заряду, що свідчить про добру електрохімічну активність поверхні НВМ, електрохімічна поведінка систем, типова для ЕК з ПЕШ, відсутність чітко вираженої великої дуги свідчить про відсутність виражених реакцій Фарадея (тобто, в електрохімічній системі переважає ємнісний механізм накопичення заряду).

На основі аналізу діаграм Найквіста (рис. 4.9) було розраховано ємність для всіх електрохімічних систем композит (НВМ/струмопровідна добавка)/електроліт. Розрахунок ємності здійснювався за значенням уявної складової імпедансу (Z'') при частоті $f = 10$ МГц, згідно формули [220]:

$$C = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot Z''}.$$

На графіку подано залежність ємності C від прикладеної напруги U для чотирьох систем з різним типом використаної струмопровідної добавки наведено на рис. 4.10. Як видно з рисунку для всіх систем спостерігається незначне зменшення ємності з ростом напруги, що є типовою поведінкою для систем з ПЕШ.

Загальна тенденція до зменшення ємності зі збільшенням прикладеної напруги може бути пов'язано з обмеженнями на рух іонів в порах НВМ, зміною структури ПЕШ або іншими електрохімічними ефектами. При нарузі ЕК рівною 0 В система електрод/електроліт перебуває близько до потенціалу нульового заряду, де структура іонів на поверхні найбільш "вільна" і подвійний шар формується максимально ефективно. Наступне зростання напруги ЕК призводить до зміщення потенціалу в позитивну та негативну сторону на електродах, що призводить до початку електроадсорбції іонів на поверхні вуглецевого матеріалу і зменшує диференційну ємність. У водних електролітах (наприклад, KOH, Na₂SO₄, H₂SO₄ тощо) при певних потенціалах може починатися селективна адсорбція катіонів або аніонів, що викликає локальне "захоплення" іонів у порах і зміну товщини ПЕШ і це призводить до зменшення ефективної ємності. Однією із причин зменшення ємності може

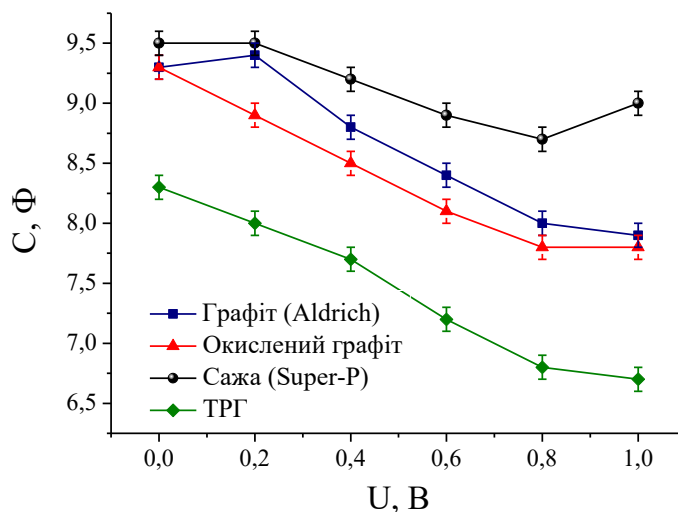


Рис. 4.10. Залежність ємності, розрахованої з даних EIS, від прикладеної напруги для електрохімічної системи (вуглець L/струмопровідна добавка)/ 33% КОН

бути обмеження іонного транспорту на ранніх стадіях заряду. На малих напругах іони рівномірно розподілені по порах, що забезпечує високу ємність. Внаслідок зростання потенціалу, виникає градієнт концентрації іонів, що ускладнює їх доступ до найдрібніших пор і спостерігається спад ємності. Наступне зростання напруги до 0,8 В супроводжується поступовим зменшенням питомої електроємності, що можна пояснити формуванням більш впорядкованої структури ПЕШ (сильна орієнтація молекул води, селективна адсорбція іонів), що призводить до спаду диференційної ємності. При зростанні напруги до 1 В відбувається незначне зростання питомої електроємності. Однією із причин зростання ємності є протікання псевдоємнісних процесів. При напругах близьких до 1 В у водних електролітах можуть відбуватися додаткові механізми зберігання заряду: слабкі редокс-процеси на дефектах вуглецевої структури за рахунок кисневмісних груп чи іонної інтеркаляції в нанопори. Дані процеси роблять додатковий внесок у загальну ємність, і тому при 1 В відбувається повторне зростання питомої ємності. Також можливим є активація важкодоступних пор. При малих

напругах заряд розподіляється по найбільш доступним порам. Коли потенціал сягає ~ 1 В, виникає більший градієнт іонного потенціалу, що дозволяє заповнити дрібні та глибокі пори і спостерігається приріст ємності.

Результати показують (рис. 4.10), що ЕК, у якому в якості струмопровідної добавки використовували сажу Super-P демонструє найвищу ємність серед усіх досліджених, починаючи приблизно з $\sim 9,5$ Ф при 0 В і ємність зберігає відносно високі значення по всьому діапазону напруг (від 0 до 1 В), показуючи лише незначне зниження. Це свідчить про високу стабільність ємності даного композитного електроду при навантаженні. Також слід зазначити, що Super-P є однією з найпопулярніших струмопровідних добавок для суперконденсаторів. Ця марка відома своєю високою електропровідністю та здатністю формувати ефективну провідну мережу навіть при низьких концентраціях. Має відносно невеликий розмір частинок та добре диспергується [221].

Початкова ємність ЕК на основі Графіту (Aldrich) та окисненого графіту дещо нижча, ніж у ЕК з Super-P, близько 9,3 Ф при 0 В. Як і у попередньому випадку ємність помітно знижується зі зростанням напруги, досягаючи приблизно 7,8 Ф при 1 В. Це падіння ємності є більш вираженим, ніж у ЕК з Super-P, що вказує на меншу стабільність ємнісних характеристик з ростом напруги. Найнижчу початкову ємність демонструє ЕК на основі ТРГ ($\sim 8,3$ Ф при 0 В), яка дещо стрімкіше знижується зі зростанням напруги серед усіх представлених систем, досягаючи близько 6,7 Ф при 1 В. Це вказує на найгіршу стабільність ємності під напругою для цієї добавки.

Отже, тип струмопровідної добавки впливає як на абсолютне значення ємності, так і на її стабільність в залежності від напруги. Це підкреслює важливість вибору добавки для оптимізації характеристик електроду.

Для візуального порівняння і встановлення змін, які відбуваються в ЕК під час процесу заряду від 0 до 1 В на рис. 4.11 (а, б) представлено діаграми Найквіста для чотирьох досліджуваних електрохімічної системи. Отримані імпедансні спектри добре описуються еквівалентною електричною схемою

(ЕЕС), зображеною на рис. 4.11 (в). Варто відзначити, що в даному випадку елемент $L1$ представляє собою індуктивність, зумовлену наявністю провідників, контактів та металевого корпусу макету; послідовний еквівалентний опір R_s включає опір електроліту, електродного матеріалу, а також опір, зумовлений конструктивними особливостями комірки (рис. 4.11 (в)). Ланка $C1 \parallel R1$

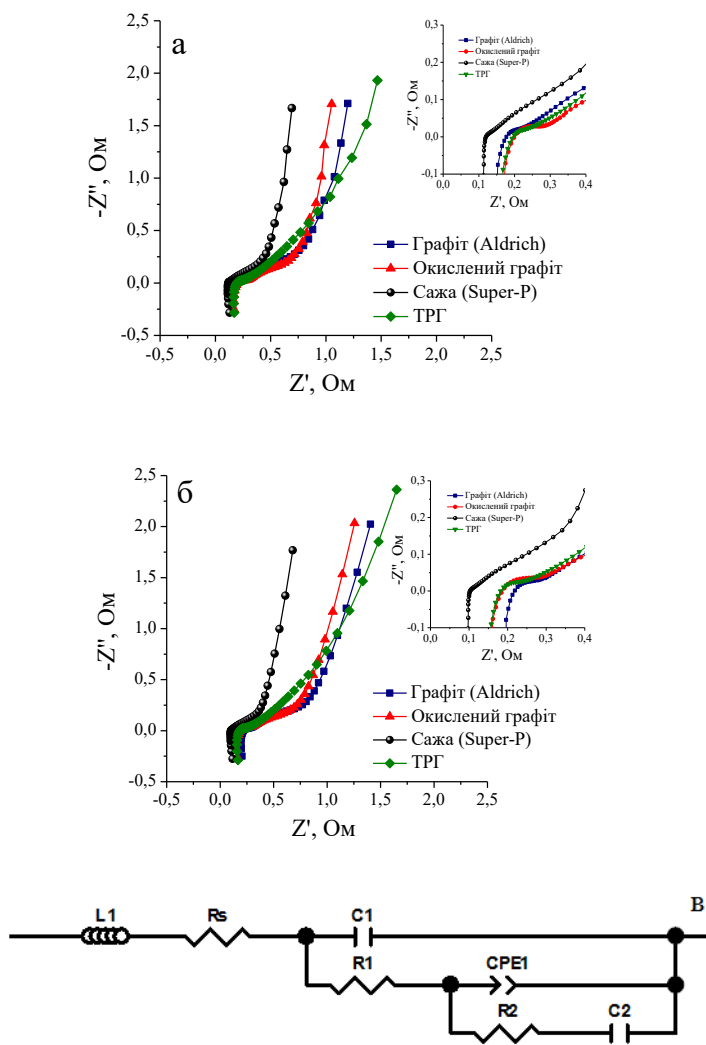


Рис. 4.11. Діаграми Найквіста електрохімічної системи (вуглець L /струмопровідна добавка)/33% КОН, отримані при напрузі 0 В (а) і 1 В (б) та ЕЕС (в)

моделює дифузійні процеси, що відбуваються в макропорах пористого електрода, а також накопичення заряду на його поверхні.

Комбінація $CPE1 \parallel R2 - C2$ описує процеси накопичення заряду в мезо- та мікропорах. Використання елементів CPE у схемі зумовлене необхідністю

забезпечити більшу гнучкість при моделюванні. Зокрема, CPE1 – це елемент постійної фази дифузійного типу, який відображає обмежену дифузію йонів K^+ та OH^- у мезо- і мікропористій структурі НВМ. Опори R1 і R2 відповідають за опір перенесенню заряду в порах вуглецевого матеріалу, а елемент C2 характеризує ємність, що накопичується в мезо- та мікропорах [222].

Параметри, що відповідають ЕЕС (рис. 4.11 (в)) наведені в таблиці 4.1. При фітингу експериментальних спектрів EIS значення χ^2 не перевищувало 0,005, що підтверджує надійність отриманих значень і їх фізичний зміст. Як видно з таблиці, значення індуктивності L1 для всіх ЕК знаходяться в діапазоні від 0,390 до 0,442 мкГн, що є досить низькими значеннями і свідчить про незначний вплив індуктивності в межах вимірюваних зразків. Це важливо для ЕК, оскільки висока індуктивність може обмежувати їх високочастотну роботу.

Таблиця 4.1

Параметри ЕЕС для ЕК на основі композиту НВМ (зразок L)/струмопровідна добавка (СПД)

Елемент \ СПД	Графіт (Aldrich)		Окислений графіт		Сажа (Super-P)		TRG	
	0 В	1 В	0 В	1 В	0 В	1 В	0 В	1 В
L1, мкГн	0,390	0,393	0,397	0,403	0,440	0,432	0,437	0,442
R _s , Ом	0,152	0,199	0,174	0,165	0,116	0,099	0,171	0,163
C1, мФ	0,288	0,364	0,237	0,291	6,810	8,407	0,392	0,423
R1, Ом	0,052	0,057	0,082	0,079	0,019	0,016	0,058	0,072
CPE1 _T	0,929	0,791	0,934	0,821	1,369	1,385	1,294	1,116
CPE1 _P	0,453	0,447	0,468	0,443	0,572	0,584	0,465	0,484
R2, Ом	1,281	1,219	0,897	0,954	0,594	0,491	1,820	1,745
C2, Ф	3,949	3,398	4,426	3,549	4,613	4,452	1,265	1,232

Послідовний еквівалентний опір є критичним для продуктивності ЕК, оскільки високий R_s призводить до значних втрат енергії (за рахунок нагрівання) та обмежує потужність заряду/розряду. Значення R_s варіюються

від 0,099 Ом (сажа Super-P при 1 В) до 0,199 Ом (графіт Aldrich при 0 В). Композитні електроди з сажею (Super-P) демонструють нижчі значення R_s , що може свідчити про кращу провідність композиту або оптимізовану взаємодію з електролітом. Як уже було зазначено, ємність $C1$ відображає накопичення заряду в макропорах та на поверхні електрода. Значення $C1$ коливаються від 0,237 (для окисленого графіту) до 8,407 мкФ (Super-P). Вищі значення $C1$, як у випадку з сажею (Super-P), вказують на більшу ефективність цієї струмопровідної добавок у формуванні поверхні, здатної накопичувати заряд. Опір $R1$, пов'язаний з дифузійними процесами та перенесенням заряду в макропорах. Значення $R1$ знаходяться в діапазоні від 0,019 до 0,082 Ом. Нижчі значення $R1$, як у зразках з Super-P, є бажаними, оскільки вони свідчать про легшу дифузію йонів та швидше перенесення заряду. Значення показника $CPE1_p$ близькі до 0,5, що характерно для дифузійного елемента Варбурга, що підтверджує, що $CPE1$ моделює дифузійні процеси. Значення $CPE1_T$ вищі у сажі (~1,36–1,38), що свідчить про більш активні дифузійні процеси. Опір $R2$, разом з $C2$, описує процеси накопичення заряду в мезо- та мікропорах. Значення $R2$ варіюються від 0,491 до 1,820 Ом. Нижчі значення $R2$ вказують на кращий транспорт заряду в дрібніших порах. Електроди з графітом (Aldrich) та окисленим графітом мають, як правило, вищі значення $R2$. Ємність $C2$ є значною частиною загальної ємності ЕК, оскільки мезо- та мікропори забезпечують значну площу поверхні для накопичення заряду. Значення $C2$ знаходяться в діапазоні від 3,398 до 4,613 Ф. Зразки з сажею (Super-P) демонструють вищі значення $C2$, що свідчить про їхню ефективність у створенні розвиненої пористої структури для зберігання заряду.

Отже, аналіз даних показує, що різні струмопровідні добавки суттєво впливають на параметри ЕЕС електрохімічних конденсаторів. Зокрема, сажа (Super-P), як правило, демонструє кращі характеристики, а саме: нижчі значення послідовного еквівалентного опору (R_s), що свідчить про менші втрати енергії, вищі значення ємності, що накопичується як у макропорах ($C1$), так і у мезо- та мікропорах ($C2$), що вказує на більшу ефективність

накопичення заряду та нижчі значення опорів перенесення заряду (R_1 , R_2), що сприяє швидшим процесам заряду/розряду ЕК. Ці результати підкреслюють важливість вибору оптимальної струмопровідної добавки для покращення електричних характеристик електрохімічних конденсаторів, особливо щодо їхньої ємності та ефективності перенесення заряду.

Комплексним підходом, який надає повну картину електрохімічної поведінки ЕК, дозволяючи оцінити його потенціал для конкретних застосувань, оптимізувати матеріали та конструкцію, а також зрозуміти механізми накопичення та віддачі енергії є проведення гальваностатичних досліджень при різних струмах заряду/розряду. Відхилення від ідеальної трикутної форми заряд/розрядних кривих (наприклад, вигини чи плато) можуть свідчити про наявність фарадеївських процесів (псевдоємність), саморозряду або інших побічних реакцій, які можуть впливати на продуктивність та стабільність конденсатора. Тестування при різних струмах допомагає краще розрізнити ці явища.

Для оцінки впливу типу струмопровідної добавки на ефективність, стабільність та питому ємність НВМ (зразок L) проводили гальваностатичні тестування ЕК при струмах заряду/розряду від 10 до 200 мА в умовах, наближених до реального використання. Представлені розрядні криві (рис. 4.12) мають характерну для суперконденсаторів майже лінійну форму зміни напруги з часом, що свідчить про домінуючий механізм накопичення заряду за рахунок ємності ПЕШ. Для всіх зразків спостерігається зменшення розрядної ємності при збільшенні струму від 10 мА до 100 мА. Це є типовим для ЕК і вказує на обмеження швидкості транспорту іонів та/або зростання внутрішнього опору при високих струмах. При 10 мА (рис. 4.12 (а)) криві розряду є більш пологими, що вказує на повільніший розряд і, відповідно, спостерігається більший час розряду. Це дозволяє більш повно використовувати ємність матеріалу. Для ЕК на основі композиту L/ сажа (Super-P) спостерігається найдовший час розряду (~ 1200 с). ЕК на основі композиту з графітом (Aldrich) і окисленим графітом демонструють середній

час розряду, а найнижчий час розряду спостерігається композиту з ТРГ. Такий результат пов'язаний, мабуть, з різною провідністю досліджуваних композитів.

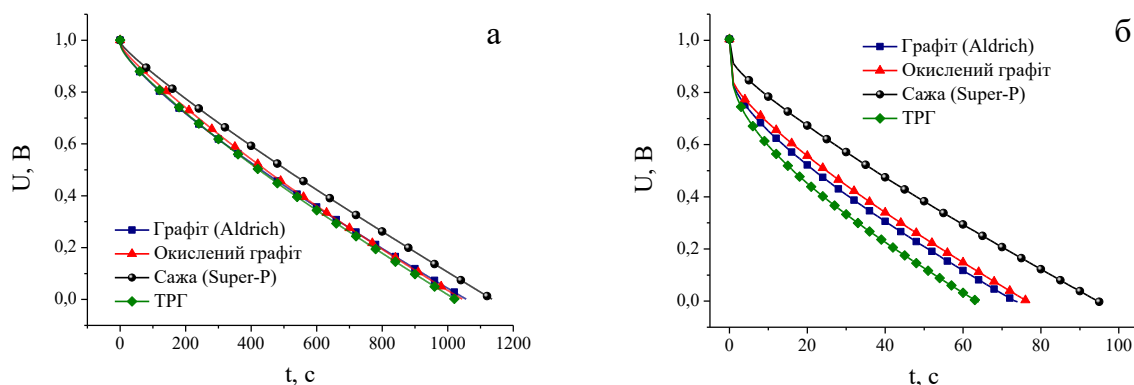


Рис. 4.12. Розрядні криві для ЕК на основі композиту НВМ (зразок L)/струмопровідна добавка, отримані при струмі заряду/розряду 10 мА (а) і 100 мА (б)

При 100 мА (рис. 4.12 (б)) криві розряду є значно крутішими, що свідчить про швидший розряд. Це типово для вищих струмів, де кінетичні обмеження та внутрішній опір стають більш помітними. Різниця між ЕК, виготовленими на основі різних композитів, стає більш помітною – при вищому струмі розряду, а провідність і ефективність розподілу заряду мають більший вплив. Також, на розрядних кривих, отриманих при струмі 100 мА (рис. 4.12 (б)) можна помітити більш виражене миттєве падіння напруги (IR-drop) на початку розряду для всіх кривих порівняно з графіком при 10 мА (рис. 4.12 (а)). Це свідчить про вищий еквівалентний послідовний опір (ESR) при вищих струмах, що є очікуваним явищем. Найбільш виражене IR-падіння, спостерігається для композиту з ТРГ, що вказує на його вищий ESR порівняно з іншими добавками при цьому струмі. Композит з сажею (Super-P) демонструє найкращі показники за часом розряду (і, відповідно, ємністю) як при низьких, так і при високих заряд/розрядних струмах, що свідчить про його високу ефективність як струмопровідної добавки в композиті з НВМ.

Тестування при різних струмах (від низьких до високих) дозволяє оцінити здатність ЕК швидко накопичувати та віддавати енергію. Це критично важливо для застосувань, що вимагають високої потужності, таких як швидке прискорення або рекуперативне гальмування. Якщо ємність значно падає при високих струмах, це вказує на обмеження матеріалу або конструкції пристрою. Отримані заряд/розрядні криві при постійному струмі були використані для розрахунку питомої ємності НВМ (рис. 4.13) та спаду напруги на ЕК (рис. 4.14), що, в свою чергу, дозволило оцінити вплив типу струмопровідної добавки на відповідні характеристики. Значення питомої ємності (C_{num}) НВМ визначали за формулою:

$$C_{num} = \frac{2 \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta U \cdot m},$$

де I – струм в А, Δt – час розряду в с, а ΔU – зміна напруги під час розряду в В і $m = 0,1875$ г – маса НВМ одного електрода.

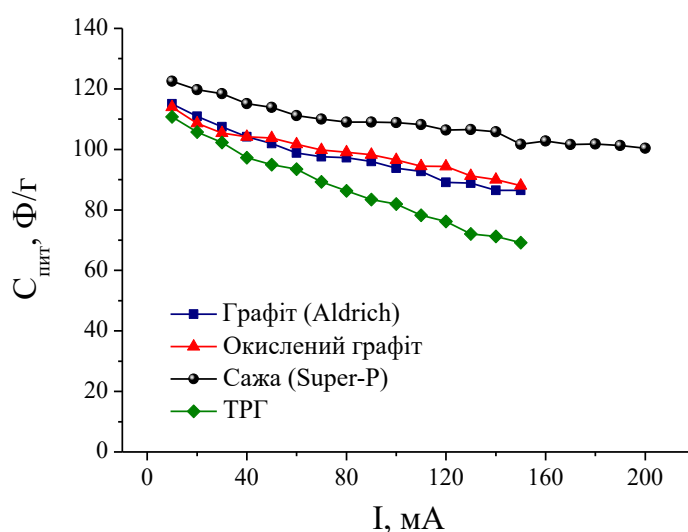


Рис. 4.13. Питома ємність НВМ при різних струмах гальваностатичного заряд/розряду

Як видно з рис. 4.13, для всіх композитів спостерігається загальна тенденція до зниження питомої ємності зі збільшенням струму заряду/розряду. Це очікувана поведінка для ЕК, оскільки при вищих струмах зростають кінетичні обмеження, внутрішній опір та обмеження дифузії іонів у пористій

структурі вуглецевого матеріалу, що перешкоджає повному використанню ємності. Композит з сажею (Super-P) демонструє найвищу питому ємність (100-123 Ф/г) у всьому діапазоні струмів. Крива є найбільш пологою, що вказує на високу потужність і відносно низьку втрату ємності при збільшенні струму. Це свідчить про високу електропровідність даного композиту. Дещо менші значення питомої ємності (85-115 Ф/г) показують композити з графітом але зберігає відносно стабільну поведінку. Падіння ємності зі збільшенням струму є помітнішим, ніж у композиту з сажею (Super-P). Це можна пояснити, що, наприклад, в окисленому графіті наявні кисневі групи, які впливають на його провідність та взаємодію з електролітом. Композит з ТРГ має найнижчі значення питомої ємності (70-110 Ф/г) серед усіх досліджених струмопровідних добавок. Крива залежності C_{nut} від I для «ТРГ» є найкрутішою, що вказує на найбільше зниження ємності при збільшенні струму, тобто найгіршу швидкісну характеристику. Це може бути пов'язано з його морфологією, структурою або меншою електропровідністю в даних умовах.

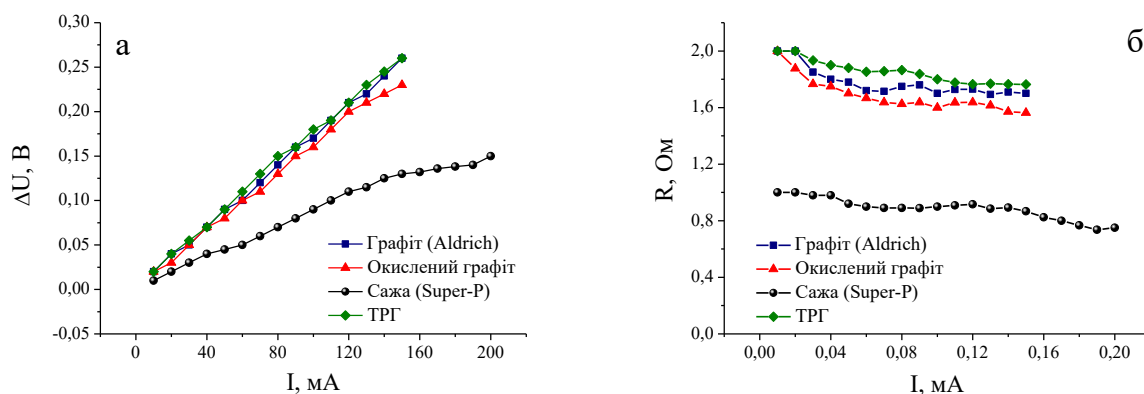


Рис. 4.14. Спад напруги на ЕК (а) та ESR (б) при різних струмах заряду/розряду

З кривих гальваностатичного заряд/розряду також можна оцінити внутрішній опір (R або ESR) пристрою, який є сумою всіх внутрішніх опорів у ЕК (опір електродів, електроліту, контактів). ESR проявляється у вигляді миттєвого падіння напруги (IR-drop) на початку розряду (або зростання на

початку заряду) при застосуванні струму і залежить від струму: при високому струмі IR-drop збільшується. Низький ESR є бажаним, оскільки він забезпечує високу потужність і низькі втрати енергії. Збільшення струму дозволяє краще виявити вплив ESR. Для всіх ЕК спостерігається лінійне зростання спаду напруги (ΔU) зі збільшенням струму заряду/розряду (рис. 4.14 (а)). Це повністю відповідає закону Ома ($\Delta U = I \cdot R$), що вказує на внутрішній опір пристрою. Чим менший спад напруги, тим кращий матеріал з точки зору потужності та ефективності, оскільки втрати енергії на внутрішній опір будуть мінімальними. Такий результат ми можемо спостерігати для ЕК з композиту на основі сажі (Super-P), для якого ΔU не перевищує 0,15 В в діапазоні розрядних струмів 10-200 мА.

Аналогічно, для більшості ЕК ESR показує відносно стабільну поведінку або невелике зниження/зростання зі збільшенням струму (рис. 4.14 (б)). Це є типовим для суперконденсаторів, де ESR є відносно постійною величиною в певному діапазоні струмів. Однак, варто зазначити, що залежність ESR від струму не завжди є прямою лінією, і на нього можуть впливати різні фактори, такі як поляризація електродів, опір електроліту тощо. Дані зі спаду напруги (ΔU) та ESR чудово корелюють між собою. ЕК з меншим спадом напруги має нижчий ESR, що є очікуваним.

Детальну інформацію про кінетику процесів, механізми накопичення заряду та внутрішні обмеження пристрою дозволяє отримати проведення потенціодинамічних досліджень (ЦВА) при різних швидкостях сканування (s). При низьких s іони електроліту мають достатньо часу для проникнення в усі пори та поверхневі ділянки електрода, що дозволяє повністю реалізувати ємність матеріалу. При збільшенні s час для дифузії іонів та перебігу фарадеївських реакцій (якщо такі є) зменшується. Якщо матеріал має хороші питомі характеристики, його ємність (або площа ЦВА) не буде значно зменшуватися при збільшенні швидкості сканування. Значне зменшення ємності при вищих s вказує на кінетичні обмеження, пов'язані з транспортом іонів або електричним опором. Збільшення внутрішнього опору призводить до

спотворення форми ЦВА-кривих при високих швидкостях сканування (збільшення поділу між анодними та катодними піками, або відхилення від прямокутної форми). Зсув піків та збільшення їх ширини також є індикатором кінетичних обмежень та підвищеного ESR. Для ідеального ЕК, ЦВА-крива має прямокутну або квазі-прямокутну форму, а струм при заданій напрузі прямо пропорційний швидкості сканування. Площа під кривою (заряд) зростає лінійно зі швидкістю сканування, а ємність залишається відносно постійною. Проте, більшість реальних ЕК матеріалів демонструють комбінацію ємності ПЕШ та псевдоємності. ЦВА при різних швидкостях сканування дозволяє кількісно оцінити відносний внесок кожного механізму в загальну ємність. Представлені на рис. 4.15 експериментальні ЦВА-криві мають квазіпрямокутну форму, що характерно для ЕК, де домінує механізм накопичення заряду за рахунок ПЕШ. Відсутність чітких фарадеївських піків (окисно-відновних) свідчить про мінімальний внесок псевдоємності або її повну відсутність.

Сканування проводилося в діапазоні напруг від 0 В до приблизно 1 В для уникнення реакцій електролізу води. Для всіх ЕК зі збільшенням швидкості сканування (від 1 мВ/с до 30 мВ/с) ширина «листа» ЦВА-кривої (абсолютне значення струму) збільшується, що є очікуваним, оскільки при вищому s через електрод протікає більший струм. При високих швидкостях сканування (особливо 15 - 30 мВ/с) прямокутна форма кривих дещо спотворюється, вони стають більш «втягнутими» по осі струму. Це свідчить про зростання ESR та кінетичних обмежень (обмеження дифузії іонів) при швидких змінах напруги. Хоча абсолютний струм зростає, відносна площа під кривою (інтегральний заряд) на одиницю часу може зменшуватися, що призводить до зниження ємності при високих s .

На основі циклічних вольтамперограм (рис. 4.15) було розраховано питому ємність досліджених НВМ. Залежність питомої ємності від швидкості сканування потенціалу для цих зразків представлена на рис. 4.16.

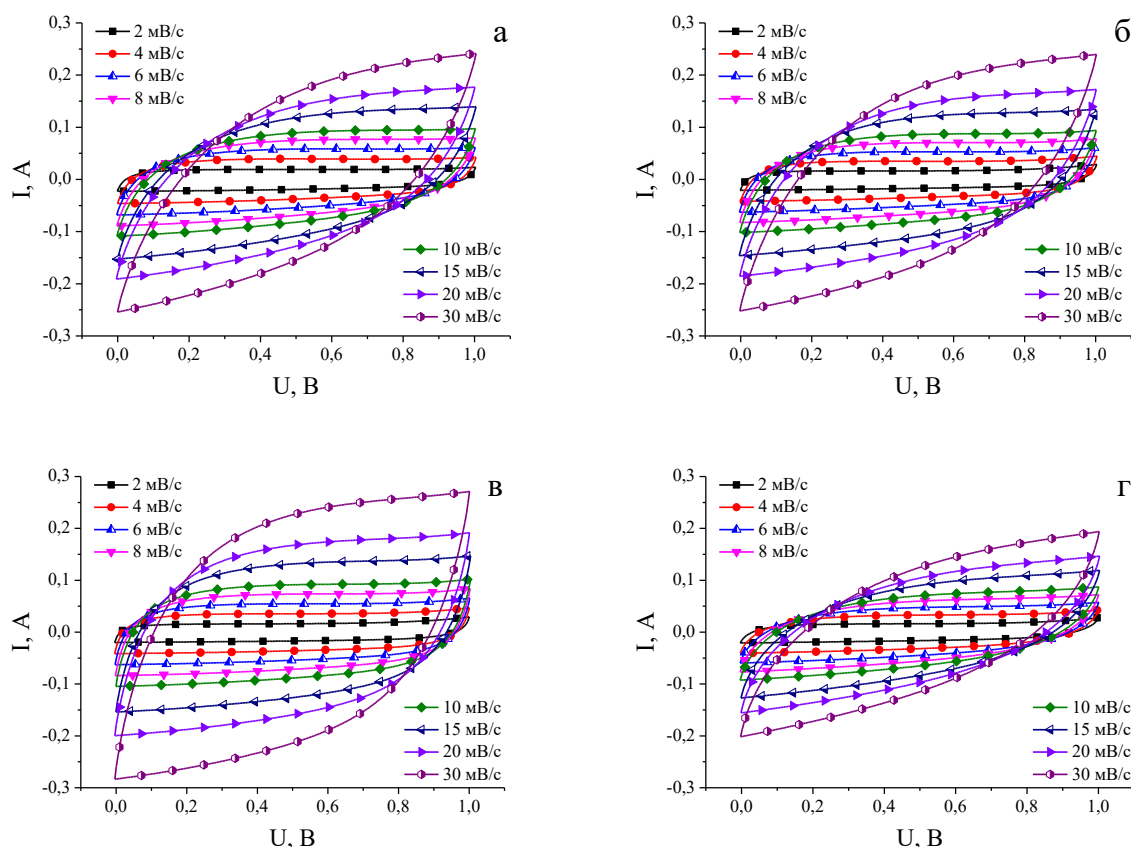


Рис. 4.15. Криві ЦВА для ЕК, виготовлених на основі композиту НВМ (зразок L)/струмопровідна добавка (а – графіт (Aldrich), б – окислений графіт, в – сажа (Super-P) і г – ТРГ)

У всіх випадках спостерігається зменшення питомої ємності зі збільшенням швидкості сканування. Це очікувана поведінка для ЕК і пов'язана з кінетичними обмеженнями при вищих S . Найвищі значення питомої ємності ($\sim 102 - 88$ Ф/г) у всьому діапазоні швидкостей сканування демонструє НВМ (зразок L) у комбінації з струмопровідною сажею (Super-P). Її крива є найбільш пологою, що вказує на найкращу швидкісну характеристику. Це означає, що ємність цього композиту найменше знижується (лише $\sim 10\%$ втрати) при збільшенні швидкості, підтверджуючи його низький ESR та ефективний транспорт заряду. НВМ у комбінації з графітом (Aldrich) і окисленим графітом мають дещо більші втрати ємності при зростанні s (понад 25% і 30% відповідно), що вказує на їхні обмежені швидкісні характеристики порівняно з сажею (Super-P). Найбільше падіння ємності (понад 65%) при

збільшенні s показує НВМ у композиті з ТРГ, що свідчить про його непридатність для застосувань, що вимагають високої потужності та швидкого заряду/розряду.

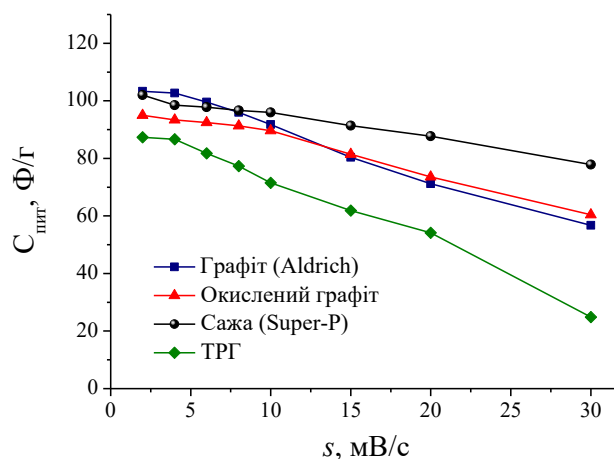


Рис. 4.16. Залежність питомої ємності від швидкості сканування для НВМ (зразок L) в композиті з струмопровідною добавкою

Отримані результати ЦВА, представлені у вигляді залежності питомої ємності від швидкості сканування (рис. 4.16) повністю узгоджується з результатами гальваностатичних досліджень (рис. 4.13), де НВМ в композиті з сажею (Super-P) мав найвищу ємність і найкращу стабільність при різних струмах заряду/розряду. Також це відповідає аналізу ESR (рис. 4.14) де НВМ в композиті з Super-P демонстрував найнижчий внутрішній опір.

4.3. Вплив режимів термічної активації на електрохімічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів

Температура та тривалість термічної активації (наприклад, при хімічному або фізичному активуванні вуглецевого матеріалу) суттєво впливають на структуру пор, хімію поверхні матеріалу і, як наслідок, – на електрохімічні властивості активованого вуглецю, зокрема його застосування в електрохімічних конденсаторах. Температура активації зазвичай лежить у

межах 600-1000 °C, іноді – до 1100 °C, що призводить до: 1) зростання питомої площі поверхні (до певної межі) та збільшує здатність до накопичення заряду; 2) збільшення об'єму і розмір мезо- і макропор, що покращує дифузію іонів; 3) зменшення вмісту кисневмісних груп (деконденсація, дегазація), що знижує псевдоємність, але може покращити електропровідність (оскільки утворюються більш графітоподібні структури). Проте, надто висока температура (>1000 °C) може призвести до колапсу мікропористості і, як наслідок, зменшення питомої площі поверхні та погіршення електрохімічної ємності. Не менш важливим є такий параметр як час активації (як правило, хвилини до кількох годин). Зі збільшенням тривалості активації розвивається пориста структура, особливо мікро- і мезопори та збільшується питома поверхня, що добре для формування ПЕШ. Також видаляється більше летких речовин, що очищує поверхню і підвищує стабільність. Проте при надмірному часі активації пори можуть об'єднуватися або розширюватися до макропор, що знижує ефективну площу для накопичення заряду або може виникнути структурна деградація чи часткове руйнування структури (особливо при високій температурі) [223, 224].

Якщо як процес активації використовують термообробку (відпал) при відносно невисоких температурах (400-500 °C) для модифікації поверхневих властивостей попередньо активованого вуглецевого матеріалу, то відбувається десорбція летких речовин та зміна кількості функціональних груп (при ~500 °C із поверхні НВМ видаляються такі кисневмісні групи як, наприклад, карбоксильні, лактонові, фенольні). Це змінює хімію поверхні вуглецевого матеріалу і впливає на змочуваність, електропровідність і псевдоємність НВМ. Зі зменшенням кількості полярних груп матеріал може ставати більш гідрофобним, що важливо в неводних електролітах або при високих напругах. У водних електролітах це може зменшити ефективність змочування, особливо у мікропорах, і вплинути на доступність пор для іонів електроліту. При таких температурах пористість не формується наново, але деякі пори можуть частково розширитися або очиститися. Структура може

стати більш стабільною, що впливає на стабільність при електрохімічному гальваностатичному/потенціодинамічному циклюванні [225].

Як було зазначено у попередніх розділах, три серії зразків НВМ (LH, LD і LF) отримували шляхом відпалу (додаткової термічної активації) в муфельній печі (з доступом повітря) в результаті чого відбувається окислення поверхні вуглецю. Це призводить до утворення кисневмісних функціональних груп на поверхні, які можуть значно збільшити псевдоємність матеріалу. Таким чином, навіть без зміни пористої структури, загальна ємність може зрости. Відпал проводили в діапазоні температур 400-500°C прогнозуючи, що при 400°C (серія LH) буде менш інтенсивне окислення, менше функціональних груп, а отже невеликий вклад псевдоємності у загальну ємність електрохімічної системи. Для серії LF (500°C) прогнозувалося інтенсивне окислення, а тривале утримання при цій температурі може призвести до руйнування деяких функціональних груп або утворення більш стабільних (але менш активних) форм. Оптимальна температура для утворення значної кількості кисневмісних груп ймовірно 450°C (серія LD) і можна очікувати найбільшого зростання псевдоємності. Аналогічні припущення були зроблені і для часу відпалу: 30 хв – мабуть недостатньо для повного утворення функціональних груп і ємність буде меншою, ніж при довших витримках; 60-120 хв – оптимальний час для досягнення балансу між утворенням функціональних груп і стабільністю структури вуглецевого матеріалу. Ймовірно, саме в цьому діапазоні будуть досягнуті найкращі електрохімічні показники; надто тривалий час (>120 хв) може призвести до деградації кисневмісних груп або надмірного окислення поверхні, що може збільшити електроопір НВМ і знижує загальну електрохімічну ефективність.

Отримати інформацію про питому ємність досліджуваного НВМ (серій зразків LH, LD і LF) та оцінити питомі енергетичні характеристики, а також внутрішній електричний опір, ЕК на його основі дозволяють методи електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS), циклічної вольтамперометрії (ЦВА) та гальваностатичного заряду/розряду (ГЗР). Електрохімічні

дослідження ЕК проводили за допомогою двохелектродної комірки (рис. 4.8) у водному електроліті – 33% КОН. Електроди ЕК були підготовлені на основі композитів з термічно активованих НВМ – LH, LD і LF (75 %) та струмопровідної сажі Super-P (25 %).

Імпедансна спектроскопія є одним із найінформативніших методів для дослідження електрохімічних систем. EIS базується на збуренні системи синусоїдальним сигналом і аналізі електричного відгуку, що дозволяє визначити електродний та загальний опір, а також залежність ємності від частоти. Частотна поведінка електрохімічних конденсаторів важлива для практичного застосування, зокрема в низькочастотних фільтрах. Для аналізу таких процесів використовують математичне та структурне моделювання, яке відображає ключові властивості системи й прогнозує її поведінку в різних умовах [226].

Діаграми Найквіста при різних напругах заряду ЕК, електроди яких виготовлені на основі деяких зразків НВМ серії LH, представлено на рис. 4.17.

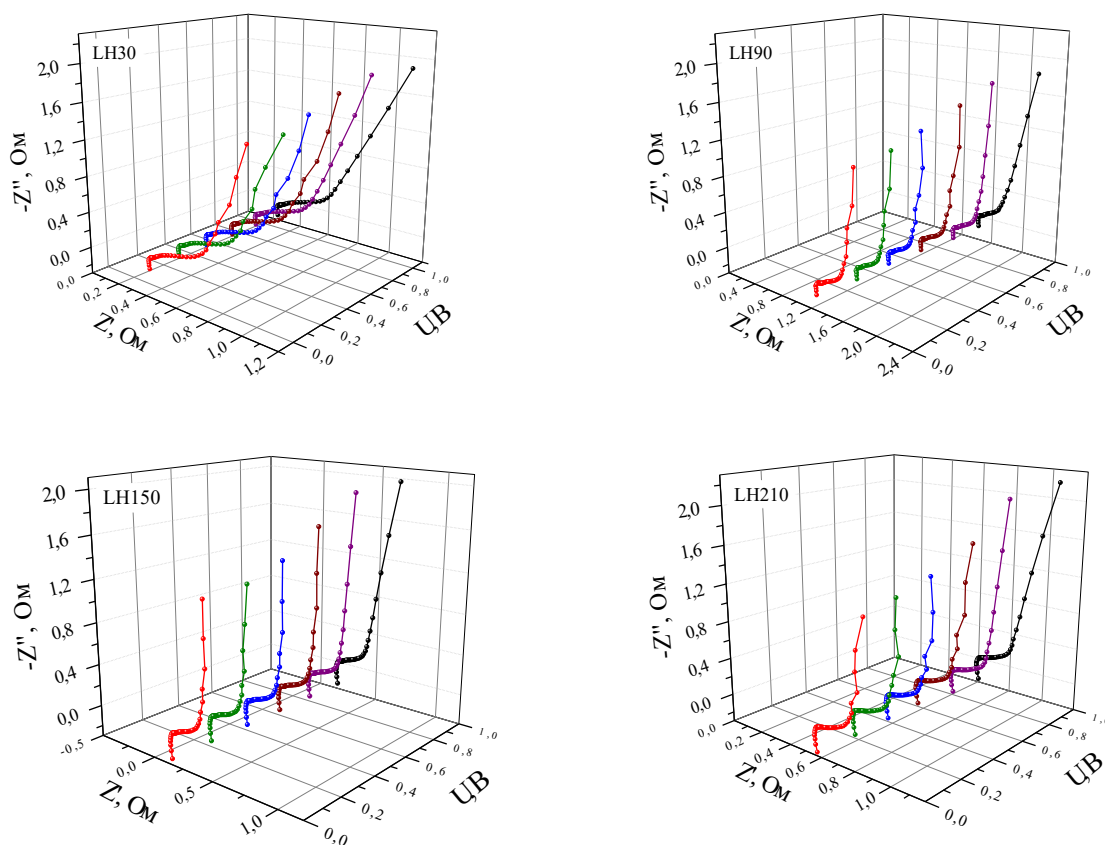


Рис. 4.17. Діаграми Найквіста для зразків НВМ серії LH

Годографи імпедансу для всіх зразків показують типові характерну для ЕК форму з невеликою «індуктивною» ділянкою у високочастотній області, після чого криві перетинають вісь Z' у точці, що відповідає опору (R_s) електроліту та/або сумарному опору електродів і контактів. Слід зазначити, що для усіх досліджуваних ЕК з електродами на основі НВМ серії ЛН значення R_s знаходиться в проміжку 0,1-0,23 Ом. Після перетину графіка з віссю Z' можемо спостерігати деформований сегмент півколо, який відображає опір перенесення заряду і ємності межі розділу вуглецевий електрод/КОН (ємність ПЕШ). У діапазоні низьких частот ЕК поведуться як ємнісний елемент: уявна частина імпедансу різко зростає, а дійсна майже не змінюється, що для ідеального випадку відповідає вертикальній лінії. Для досліджених електрохімічних систем вона має невеликий нахил, що свідчить про наявність омичного опору, зумовленого пористістю електрода та втратами енергії (ESR) [227]. Отже, можна зробити висновок, що всі досліджувані ЕК мають низький опір R_s і невеликий опір переносу заряду, що вказує на добрий контакт електродів з електролітом та високу електрохімічну активність вуглецевого матеріалу серії ЛН. Поведінка систем є типовою для ЕК з ПЕШ, а відсутність виражених півкіл підтверджує переважання ємнісного механізму накопичення заряду для даних систем.

З отриманих годографів імпедансу були розраховані значення питомої ємності НВМ (рис. 4.18) згідно наступного співвідношення:

$$C_{num} = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot Z'' \cdot m},$$

де f – частота (10 мГц), Z'' – значенням уявної складової імпедансу при частоті f , m – маса активного матеріалу одного електрода ($m = 0,1875$ г).

Як видно з рис. 4.18 для всіх зразків характерним є зниження ємності зі зростанням напруги, що відповідає типовій поведінці електрохімічних конденсаторів з подвійним електричним шаром. Найвищу питому ємність (80-90 Ф/г) демонструє ЛН30 (рис. 4.18 (а)). Подальше збільшення часу активації

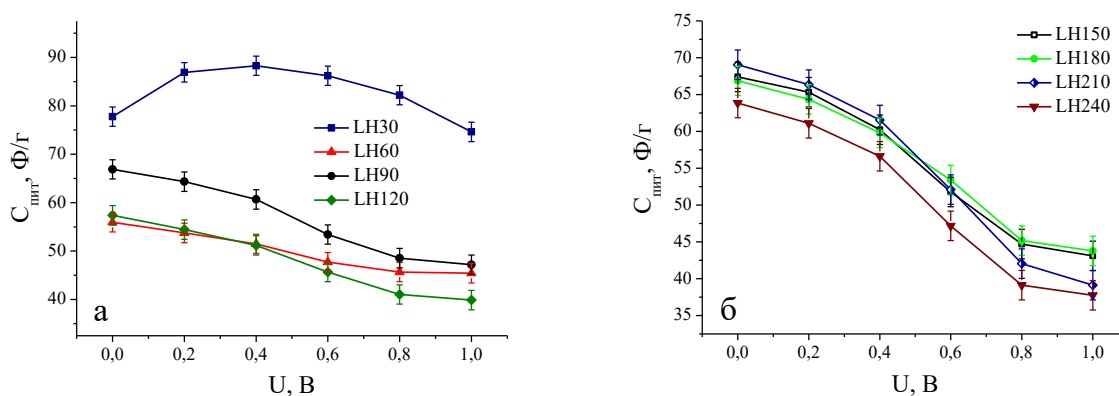


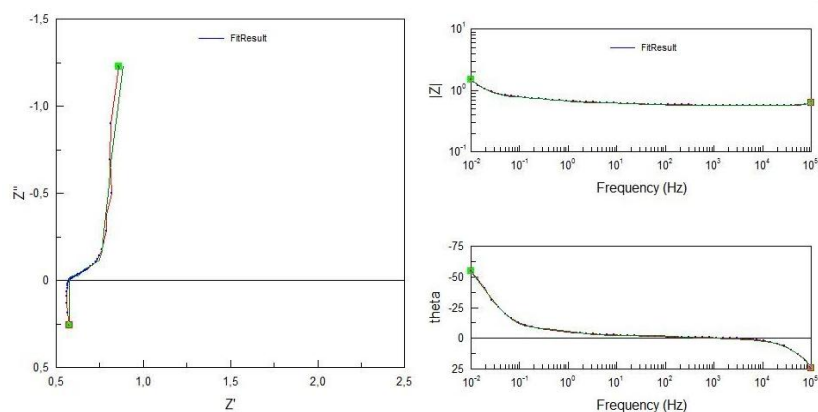
Рис. 4.18. Залежність питомої ємності НВМ від прикладеної напруги

(LH60-LH120) призводить до зниження ємності та менш вираженої швидкісної характеристики. Це може бути пов'язано з формуванням надлишкової пористої структури (зростанням частки мікропор, табл. 3.3), частина якої недоступна для іонів електроліту. Також високі значення та найбільш збалансовані характеристики спостерігаються для зразків LH150 і LH180 (~65 Ф/г при низьких напругах), що може свідчити про оптимальне поєднання мікро- та мезопор (рис. 4.18 (б)). Найменш ефективним виявився зразок LH240, у якого при високих напругах ємність падає до ~40 Ф/г. Така поведінка свідчить, що надмірна активація призводить до деградації пористої структури матеріалу.

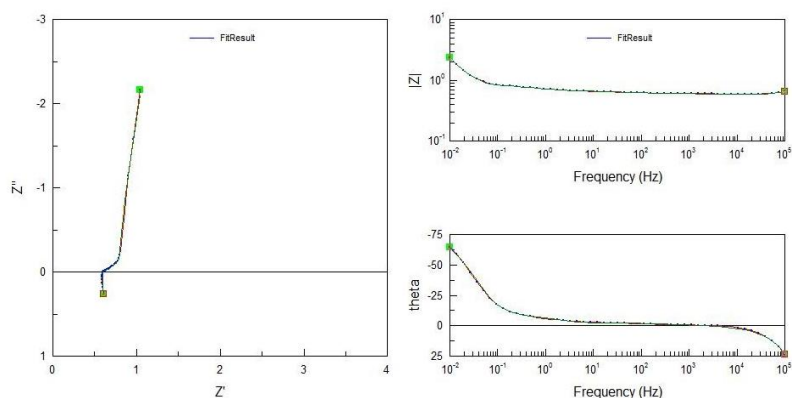
Отримані спектри EIS добре описуються електричними еквівалентними схемами, представленими на рис. 4.19, де $L1$ – індуктивність, а R_s – послідовний еквівалентний опір. $CPE2||R2-C2$ – відображає накопичення заряду в мезопорах та мікропорах НВМ. Зокрема, $R1$ і $R2$ – опори перенесенню заряду, а $C2$ – накопичена ємність в порах НВМ. $CPE2$ – це елемент постійної фази переважно дифузійного типу, який відображає обмежену дифузію іонів електроліту у порах вуглецевого матеріалу.

Для імпеданс них спектрів, отриманих при напрузі відкритого кола 0 В (рис. 4.19 (а)), ланка $C1||R1$ моделює процеси накопичення заряду у макропорах НВМ. Для забезпечення гнучкості моделювання імпеданс них спектрів, отриманих при заряду ЕК 1 В, у ЕЕС елемент $C1$ був замінений на

CPE1 (рис. 4.19 (б)). Значення параметрів ЕЕС наведені в табл. 4.2. При моделюванні імпеданс них спектрів середнє значення χ^2 дорівнює $\sim 0,001$. макропорах НВМ. Для забезпечення гнучкості моделювання імпеданс них спектрів, отриманих при заряду ЕК 1 В, у ЕЕС елемент С1 був замінений на CPE1 (рис. 4.19 (б)). Значення параметрів ЕЕС наведені в табл. 4.2. При моделюванні імпеданс них спектрів середнє значення χ^2 дорівнює $\sim 0,001$.



а



б

Рис. 4.19. ЕЕС і приклад моделювання імпедансного спектру для ЕК, виготовленого на основі НВМ LH-210 при напрузі 0 В (а) і 1 В (б)

Аналізуючи дані табл. 4.2, можна зазначити, що вплив індуктивності на ЕК є незначним, про що свідчать низькі значення параметра $L1$ (0,21-0,45 мкГн). Також, є досить низьким послідовний еквівалентний опір R_s для всіх зразків (0,1-1,4 Ом), що свідчить про добрий контакт між електродами та колектором струму, а відносно низькі значення опорів $R1$ і $R2$ вказують на ефективний перенос заряду в пористій структурі НВМ.

Таблиця 4.2

Параметри ЕЕС для електрохімічної системи LH / 33% КОН / LH

Елемент НВМ		$L1$, мкГн	R_s , Ом	$C1$, мФ	$CPE1_T$	$CPE1_P$	$R1$, Ом	$CPE2_T$	$CPE2_P$	$R2$, Ом	$C2$, Ф
LH30	0 В	0,21	0,31	0,01	—	—	0,02	1,39	0,58	0,67	5,67
	1 В	0,21	0,30	—	0,02	0,72	0,03	1,28	0,57	0,69	3,73
LH60	0 В	0,24	0,22	0,07	—	—	0,04	1,45	0,62	0,46	5,65
	1 В	0,25	0,21	—	0,08	0,56	0,05	1,39	0,61	0,49	4,04
LH90	0 В	0,21	1,28	0,49	—	—	0,05	1,34	0,58	0,41	8,19
	1 В	0,21	1,41	—	0,08	0,51	0,08	1,33	0,62	0,43	4,82
LH12 0	0 В	0,32	0,30	0,31	—	—	0,07	1,32	0,53	0,68	5,22
	1 В	0,34	0,27	—	0,01	0,64	0,10	1,11	0,55	0,67	3,29
LH15 0	0 В	0,38	0,16	0,78	—	—	0,04	1,43	0,60	0,29	8,33
	1 В	0,39	0,14	—	0,06	0,58	0,06	1,11	0,64	0,29	5,24
LH18 0	0 В	0,40	0,12	0,42	—	—	0,05	1,46	0,55	0,52	6,85
	1 В	0,42	0,10	—	0,01	0,69	0,08	1,09	0,59	0,47	4,79
LH21 0	0 В	0,40	0,57	0,91	—	—	0,05	2,45	0,77	0,25	8,13
	1 В	0,41	0,60	—	0,45	0,60	0,10	1,43	0,92	0,23	4,45
LH24 0	0 В	0,43	0,18	0,65	—	—	0,04	1,31	0,61	0,24	8,28
	1 В	0,45	0,15	—	0,08	0,52	0,09	1,10	0,71	0,22	4,65

Для вивчення механізми накопичення заряду на межі розділу вуглецевий електрод/електроліт було застосовано метод ЦВА. Вимірювання проводилися в діапазоні напруг від 0 до 1 В при різних швидкостях сканування (s) – від 2 до 30 мВ/с. На рисунку 4.20 представлено ЦВА-криві, отримані при швидкості сканування 2 мВ/с, які дозволили провести візуальний аналіз поведінки НВМ, та зробити припущення про кінетику електрохімічних процесів в досліджуваних ЕК. За формою ЦВА-криві наближається до прямокутної для усі зразків. Ця форма є класичною для ЕК і свідчить про домінування механізму накопичення заряду за рахунок утворення ПЕШ

(електростатичного механізму накопичення заряду) тобто за рахунок фізичної адсорбції іонів на поверхні вуглецевих електродів. Також, з графіків видно, що робочий струм у всіх випадках є близько 20 мА, попри різницю в питомій площі поверхні НВМ, яка, наприклад для зразка LH120 становить 940 м²/г, а для LH240 – 511 м²/г (табл. 3.3). Даний факт дозволяє зробити висновок, що при низьких швидкостях сканування величина питомої площі поверхні не відіграє вирішальної ролі у накопиченні заряду НВМ. Це може бути пов'язано з тим, що за таких умов іони електроліту мають достатньо часу для повного проникнення в пористу структуру НВМ, і основним обмежувальним фактором стає не доступна площа, а, наприклад, кінетика іонної дифузії в мікропорах. Це підкреслює складність взаємозв'язку між структурними характеристиками пористого вуглецевого матеріалу та його електрохімічною поведінкою.

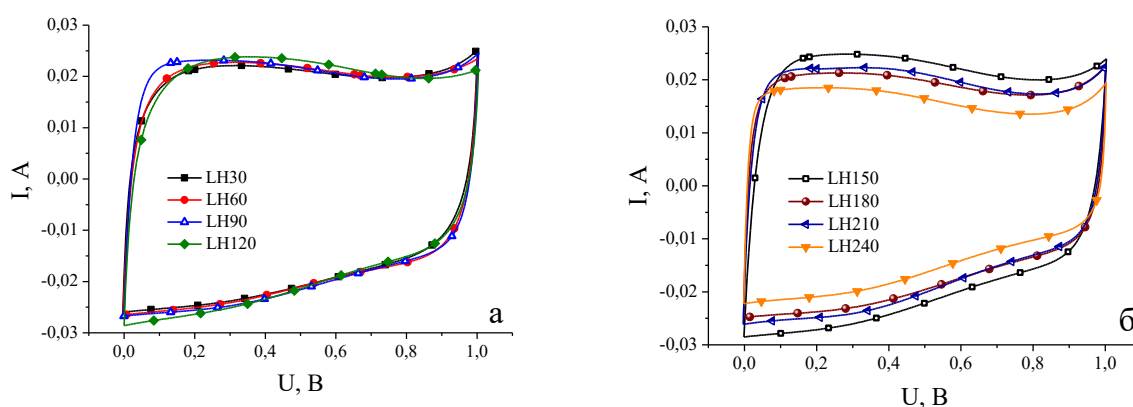


Рис. 4.20. ЦВА-криві для ЕК на основі НВМ LH30-LH240 $s = 2$ мВ/с.

При низьких швидкостях сканування (2-6 мВ/с) криві мають найбільш правильну прямокутну форму (рис. 4.21), що вказує на ефективне використання всієї доступної поверхні пористого НВМ. Із підвищенням швидкості сканування (10-30 мВ/с) криві ЦВА поступово деформуються, що, мабуть, пов'язано з обмеженнями масопереносу і зростанням внутрішнього опору ЕК.

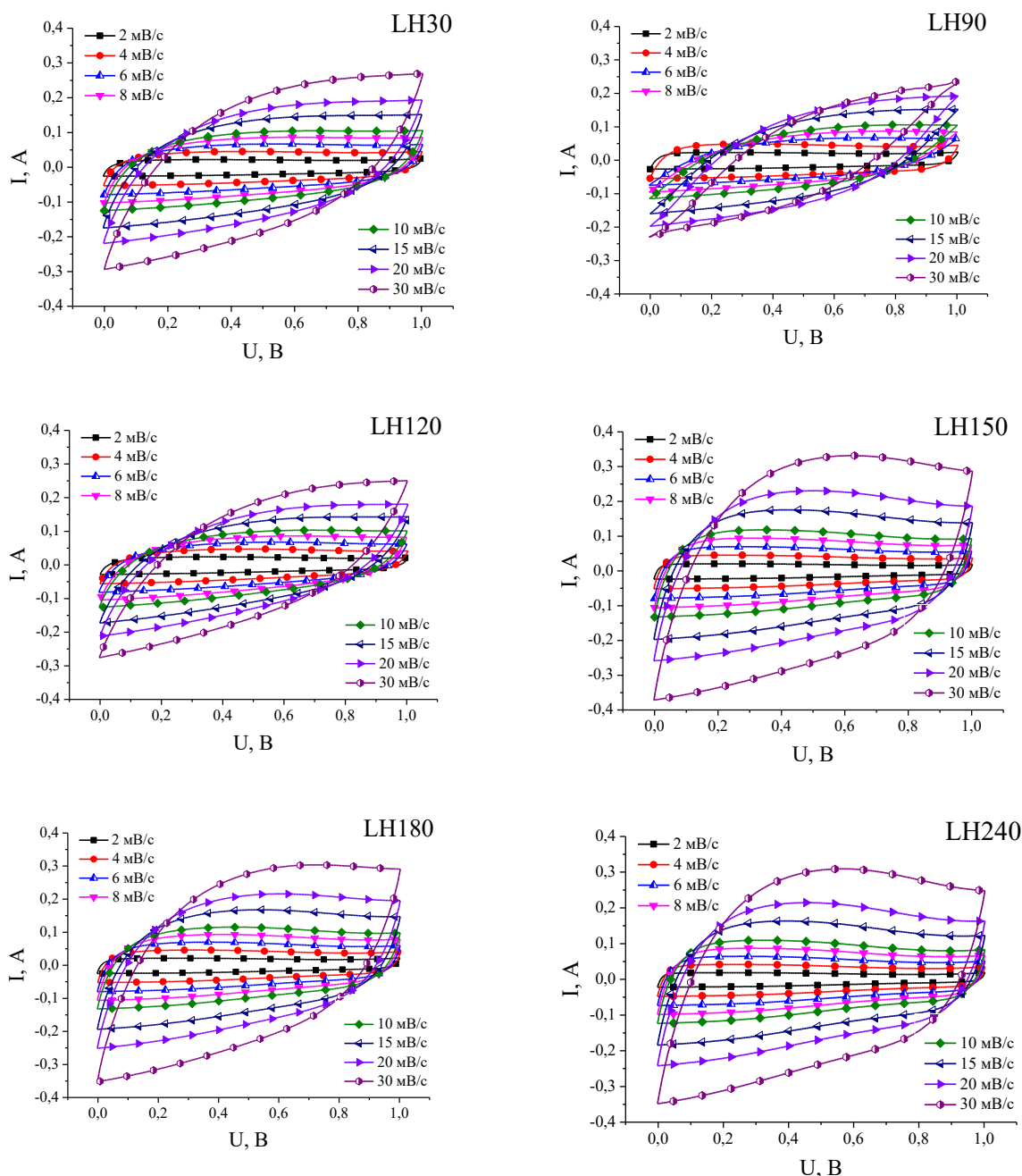


Рис. 4.21. Циклічні вольтамперограми для ЕК на основі НВМ

На основі отриманих кривих ЦВА (рис. 4.21) було розраховано питому ємність вуглецевих матеріалів серії LH30-LH240. Для всіх зразків НВМ спостерігається зменшення питомої ємності зі зростанням швидкості сканування (рис. 4.22). Це типова поведінка для пористих вуглецевих матеріалів, оскільки при високих швидкостях сканування іони електроліту не встигають проникнути в мікропори, і накопичення заряду відбувається переважно на зовнішній поверхні та в мезопорах. НВМ LH30-LH120 мають

високі значення питомої площі поверхні ($S_{\text{BET}} = 831 - 940 \text{ м}^2/\text{г}$, табл. 3.3) і помітну частку мікропор ($S_{\text{micro}} = 371 - 497 \text{ м}^2/\text{г}$, табл. 3.3). Це забезпечує значну ємність на низьких швидкостях сканування, але при підвищенні швидкості доступ електроліту в мікропори ускладнюється, що веде до різкого зменшення ємності (особливо це помітно для LH90 та LH120).

Зразки LH150-LH240 (рис. 4.22) характеризуються нижчою питомою площею ($875 - 511 \text{ м}^2/\text{г}$, табл. 3.3), але набагато вищою часткою мезопор ($V_{\text{meso}}/V_{\Sigma}$ зростає від 87,9% до 100%, табл. 3.3). Завдяки цьому вони демонструють кращу збереженість ємності при зростанні швидкості сканування: іони легше проникають у мезопори, тому падіння ємності є менш різким.

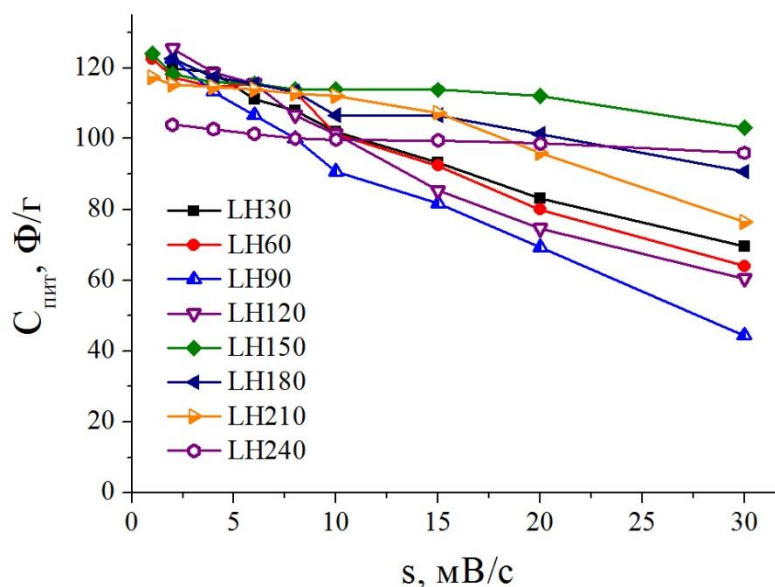


Рис. 4.22. Залежність питомої ємності від швидкості сканування для НВМ

Найстабільнішу ємність при високих швидкостях мають зразки LH150, LH180 і LH210, де співвідношення $V_{\text{meso}}/V_{\Sigma}$ становить 87,9-94,9%. Вони поєднують достатню площу поверхні з розвиненою мезопористістю, що робить їх більш ефективними для швидких процесів заряду/розряд. Зразок LH240 має найнижчу площу поверхні ($511 \text{ м}^2/\text{г}$), проте повністю мезопористу структуру ($V_{\text{meso}}/V_{\Sigma} = 100\%$). Тому на низьких швидкостях його ємність

поступається іншим зразкам, але при високих швидкостях він зберігає відносно стабільні значення.

Загальна питома ємність (C) активованого вуглецевих матеріалів складається з ємності подвійного електричного шару ($C_{ПЕШ}$) та фарадеївської ємності (C_{Φ}), яка виникає внаслідок швидких окисно-відновних реакцій: $C = C_{ПЕШ} + C_{\Phi}$ [228]. Фарадеївська ємність (псевдоємність) залежить від часу, необхідного для протікання реакцій. Припускаючи, що швидкість сканування s обернено пропорційна часу дифузії, C_{Φ} можна представити як $C_{\Phi} = a\sqrt{s}$, де a – константа, а загальна ємність залежить від швидкості сканування за формулою $C = C_{s \rightarrow \infty} + a\sqrt{s}$, де $C_{s \rightarrow \infty} = C_{ПЕШ}$ [229].

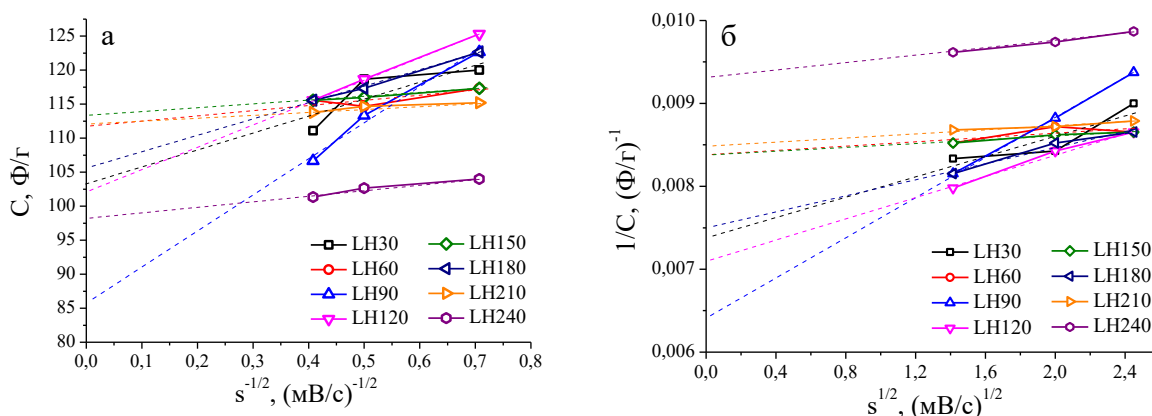


Рис. 4.23. Залежність питомої ємності C від $s^{1/2}$ (а) та $1/C$ від $s^{1/2}$ для НВМ

Побудова графіка залежності C від $\frac{1}{\sqrt{s}}$ та його екстраполяція до осі C (рис. 4.23 (а)) дозволили визначити $C_{ПЕШ}$ для досліджених НВМ (табл. 4.3). Для визначення максимальної питомої ємності ($C_{s \rightarrow 0}$) на основі залежності C від швидкості сканування s використовують функціональну залежність $1/C$ від $\sqrt{s}$, яка описується рівнянням $1/C = 1/C_{s \rightarrow 0} + b\sqrt{s}$, де $C_{s \rightarrow 0} = C_{max}$ – максимальна питома ємність, а b – стала величина [229]. Побудувавши графік залежності $1/C$ від $\sqrt{s}$ (рис. 4.23 (б)) та екстраполювавши його до осі $1/C$, можна знайти C_{max} (табл. 4.3) для досліджуваного НВМ.

Таблиця 4.3.

Питома ємність ПЕШ та максимальна питома ємність НВМ

Зразок	$C_{ПЕШ}, \Phi/\Gamma$	Максимальна питома ємність		$C_{ПЕШ}/C_{max}, \%$
		$1/C, (\Phi/\Gamma)^{-1}$	$C_{max}, \Phi/\Gamma$	
LH30	102,7±9,8	0,0074±0,0006	135	76
LH60	112,0±2,9	0,0084±0,0003	119	94
LH90	86,2±3,6	0,0065±0,0005	153	56
LH120	102,2±1,0	0,0071±0,0002	140	73
LH150	113,4±1,0	0,0084±0,0005	120	95
LH180	105,5±0,8	0,0075±0,0002	133	79
LH210	112,2±0,9	0,0085±0,0005	118	95
LH240	98,1±1,1	0,0093±0,0004	108	91

Отримані НВМ (LH30-LH240) досліджувалися методом гальваностатичного заряду/розряду ЕК при струмах від 10 мА до 200 мА. На розрядних кривих (рис. 4.24) відсутні перегини, а залежність напруги від часу розряду є лінійною, що є характерним для накопичення заряду у подвійному електричному шарі. Зростання розрядного струму в більш як 10 раз (рис. 4.24, б) не впливає на вигляд розрядних кривих, проте слід відмітити зменшення розрядного часу, що є типовим для пристроїв такого виду.

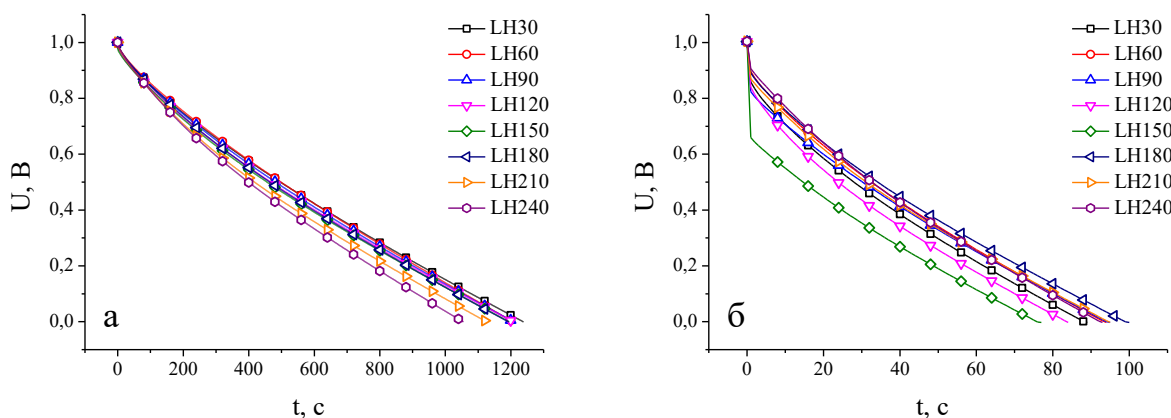


Рис. 4.24. Розрядні криві отримані для лабораторних макетів ЕК при струмі заряду/розряду 10 мА (а) і 100 мА (б)

При струмі 10 мА (рис. 4.24 (а)) розрядні криві є більш пологими, що свідчить про повільніший процес розряду та, відповідно, триваліший час роботи комірки. Це забезпечує більш повне використання ємності

електродного матеріалу. Натомість при струмі 100 мА (рис. 4.24 (б)) розрядні криві мають значно крутіший характер, що вказує на прискорений розряд. Така поведінка є типовою для підвищених струмів, коли кінетичні обмеження та внутрішній опір стають більш відчутними. Крім того, на кривих розряду при 100 мА спостерігається більш виражене миттєве падіння напруги (IR-drop) на початковій стадії розряду, порівняно з даними при 10 мА. Зростання цього спаду напруги при високих робочих струмах (рис. 4.24 (б)) підтверджує збільшення внутрішнього опору електрохімічної комірки.

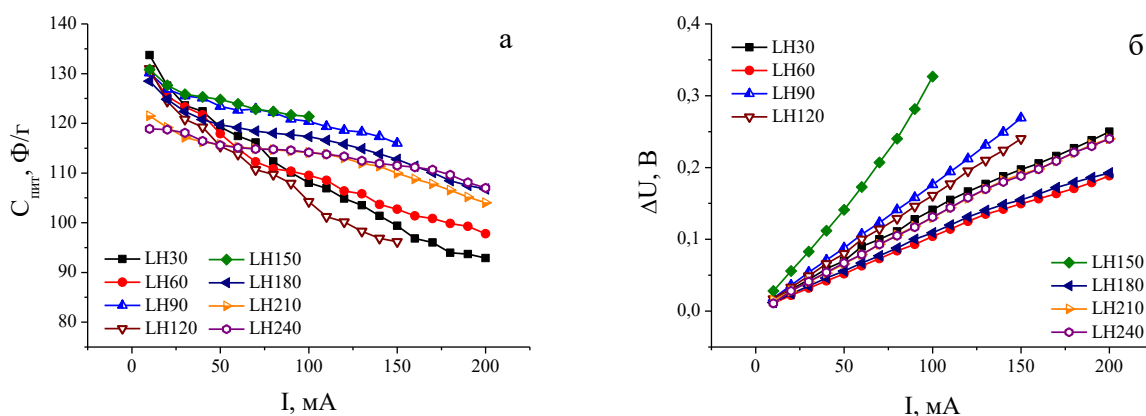


Рис. 4.25. Питома ємність НВМ (а) та спад напруги на ЕК (б) при різних струмах гальваностатичного розряду для серії LH.

Гальваностатичні дослідження проводились при різних розрядних струмах. Максимальний робочий струм визначався із миттєвого падіння напруги при розряді. При зменшенні напруги на 20% під час розряду визначало максимальний робочий струм лабораторного макету ЕК. Використовуючи гальваностатичні криві визначено питому ємність НВМ та спад напруги при розряді ЕК для різних серій матеріалів, зокрема на рис. 4.25 представлено питому ємність матеріалу серії LH, на рис. 4.26 – серії LD і на 4.27 – серії LF.

Матеріал активований протягом 30 хв при температурі 400 °C характеризується монотонним спадом питомої ємності при зростанні струму розряду. Наступний час активації 60 хв, впливає на пористу структуру, що відображено у незначному зростанні питомої ємності в порівнянні з

матеріалом LH30 та зменшенні внутрішнього опору. Максимальні ємності характерні для матеріалу LH150, проте в даному матеріалі питома ємність обмежується внутрішнім опором ЕК, який стає вже значним при розрядних струмах понад 100 мА, що вказує на обмеження матеріалу при даних робочих струмах. Мезопористі матеріали LH180-LH240 характеризуються максимальними значеннями питомої ємності 110-115 Ф/г при максимальних розрядних струмах 200 мА. Загальний спад ємності при збільшенні розрядного струму від 10 до 200 мА є незначним для даних матеріалів.

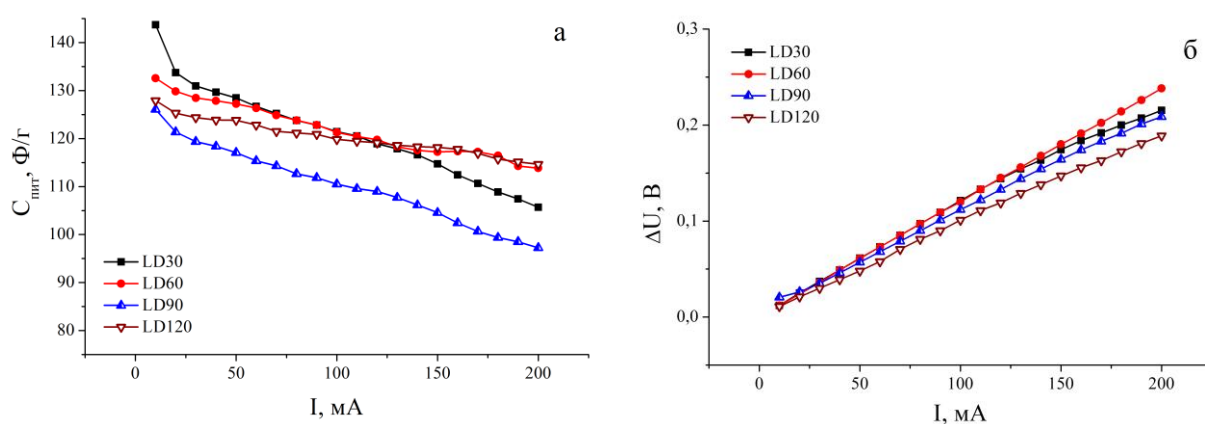


Рис. 4.26. Питома ємність НВМ (а) та спад напруги на ЕК (б) при різних струмах гальваностатичного розряду для серії LD.

Залежність питомої ємності від розрядного струму для матеріалів активованих при температурі 450 °С (рис. 4.26) є аналогічною до матеріалу серії LH. Матеріал LD30, при найменших робочих струмах, характеризується питомою ємністю, яка становить 146 Ф/г і є найвищою серед усіх досліджуваних матеріалів, проте вже при незначному зростанні робочого струму питома ємність спадає майже лінійно до величини 100 Ф/г. Матеріали LD60 та LD120 характеризуються мінімальним спадом ємності у всьому робочому діапазоні струмів. Слід відмітити, що матеріали активовані при температурі 450 °С володіють практично однаковою залежністю внутрішнього опору від робочого струму (рис. 4.26, б). У всіх матеріалах спостерігається лінійне зростання внутрішнього опору зі збільшенням робочого струму і при максимальних струмах знаходиться в межах 20% максимально прикладеної

напруги. Така поведінка ЕК в даному діапазоні досліджуваних струмів характеризує високу потужність лабораторного макету і мінімальні енергетичні втрати при його роботі.

Ємнісна поведінка матеріалів активованих при температурах 500 °С (рис. 4.27) дещо відрізняється від попередніх двох серій більш різким спадом питомої ємності при зростанні величини робочого струму.

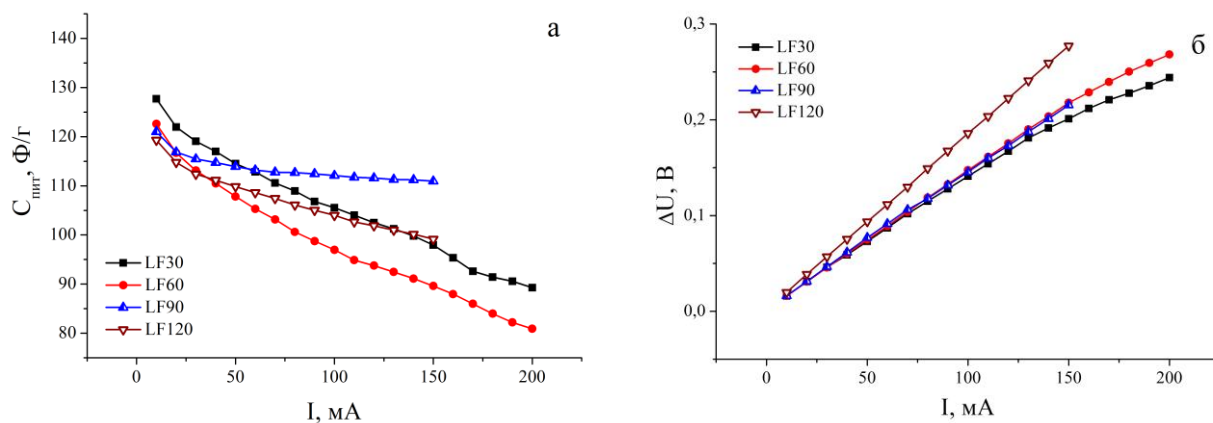


Рис. 4.27. Питома ємність НВМ (а) та спад напруги на ЕК (б) при різних струмах гальваностатичного розряду для серії LF.

Для даної серії матеріалів характерним є найбільший спад питомої ємності при максимальних робочих струмах. Матеріали активовані впродовж 90 та 120 хв характеризуються майже незмінним значенням питомої ємності в робочому діапазоні струмів до 150 мА. Обмеження циклювання даних матеріалів при вищих струмах є наслідком зростання спаду напруги при розряді на величину понад 20%. Загальним для всіх серій досліджуваних матеріалів є практично лінійна залежність питомої ємності НВМ від розрядного струму. Слід відмітити, що всі зразки зберігають характерну для суперконденсаторів лінійну форму кривих розряду, що свідчить про домінування механізму накопичення заряду у подвійному електричному шарі. Зразки серії LH продемонстрували найбільш збалансовану поведінку, а максимальні ємності досягали зразки LH150 та мезопористі LH180–LH240, у яких спад ємності при зростанні струму був мінімальним. Матеріали серії LD

(450 °C) характеризуються найвищими початковими значеннями питомої ємності (до 146 Ф/г) та стабільною роботою у широкому діапазоні струмів. Для серії LF (500 °C) властивий більш різкий спад ємності при високих струмах, що обмежує їх працездатність у режимах великої потужності.

ВИСНОВКИ

Отримані результати комплексного аналізу пористої структури вуглецевих матеріалів свідчать про ефективність застосування термохімічної активації для формування ієрархічної системи пор. Внаслідок термохімічної активації вихідної сировини отримано нанопористі вуглецеві матеріали з площею поверхні $700 \text{ м}^2/\text{г}$ та загальним об'ємом пор $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$, що характеризуються поєднанням мікропор та мезопор, де основний внесок у питому площу поверхні та об'єм роблять мікропори розміром $0,65\text{-}1,25 \text{ нм}$, а мезопори діаметром $2\text{-}5 \text{ нм}$ забезпечують ефективний доступ до них. Завдяки поєднанню високої питомої площі поверхні, значного об'єму мікропор і присутності транспортних мезопор, даний матеріал є перспективним для подальшої модифікації і прогнозованого впливу на пористу структуру.

Показано, що всі термічно активовані вуглецеві матеріали мають мезопористу структуру з розміром пор близько $2\text{-}3 \text{ нм}$. Для матеріалів активованих при 400°C , характерне поступове збільшення питомої площі поверхні та об'єму пор до певного критичного часу активації близько 120 хв . Зростання площі поверхні до $940 \text{ м}^2/\text{г}$ відбувається переважно за рахунок розвитку мікропор, тоді як мезопори формуються поступово і забезпечують близько $70\text{-}95 \%$ від загального об'єму пор, що вказує на помірно мезопористу структуру при збереженні значної частки мікропор. Матеріали активовані при 450°C , характеризуються активнішим перерозподілом пор у діапазоні $0,65\text{-}2,25 \text{ нм}$. На початку переважають мікропори ($0,65\text{-}1,25 \text{ нм}$), однак із подовженням часу активації відбувається розширення та злиття мікропор, що сприяє зростанню частки мезопор. Площа поверхні при цьому залишається високою (понад $800 \text{ м}^2/\text{г}$), а питома частка мезопор у загальному об'ємі сягає $70\text{-}85 \%$. Це свідчить про перехід від переважно мікропористої до комбінованої структури з добре розвиненою мережею мезопор. Найбільші зміни фіксуються у серії активованій при 500°C . Зі зростанням часу активації спостерігається спочатку активний розвиток ультрамікропор і мікропор ($0,65\text{-}$

1,25 нм), що відображається у різкому зростанні площі поверхні. Проте подальше подовження активації (> 90-120 хв) супроводжується злиттям дрібних пор і формуванням розвиненої системи мезопор (> 2 нм), що підтверджується збільшенням об'єму мезопор до 80-90 % від загального об'єму. Це свідчить про переорієнтацію текстури з вузької мікропористої до поєднання мікро- і мезопористої структури з акцентом на мезопори. Таким чином, зростання температури термічної активації від 400 до 500 °С і подовження її тривалості дозволяє керовано змінювати співвідношення мікро- та мезопор, збільшуючи внесок мезопор та зберігаючи високі значення питомої площі поверхні (500-900 м²/г). Така багаторівнева пориста структура забезпечує хороші перспективи для застосування цих матеріалів у адсорбційних і електрохімічних системах, де поєднання мікропор для сорбції і мезопор для транспортної доступності електроліту є визначальним.

Встановлено, що фрактальна розмірність поверхні термічно активованих пористих вуглецевих матеріалів, визначена за модифікованим методом Френкеля-Хелсі-Хілла на основі ізотерм адсорбції азоту, відображає зміни топографії та пористої структури залежно від часу термічної активації. У діапазоні моношарової адсорбції фрактальна розмірність вихідного зразка становить $D = 2,19$, вказуючи на помірну шорсткість поверхні. На початкових етапах активації (час до 90 хв.) значення D зростає до 2,466, що свідчить про розвиток мікропористої структури та підвищення нерівномірності поверхні через утворення нових пор. При подальшій активації (120-240 хв.) D знижується до 1,812, що вказує на консолідацію структури, злиття пор і вирівнювання поверхні. У діапазоні багатошарової адсорбції значення D вищі (2,56-2,73), з піком для часу активації 90-120 хв., що відображає максимальну шорсткість і розвиненість пористої структури. Подальша термічна обробка призводить до зменшення фрактальної розмірності ($D = 2,56$), що вказує на часткове вирівнювання поверхні.

На основі аналізу кривих, отриманих методом SAXS, побудованих у координатах Гін'є визначено радіуси гірації вуглецевих матеріалів, які

варіюються в межах від ~ 2.7 до ~ 3.5 нм. Показано, що максимальне значення радіуса гірації ($R_g = 3,53$ нм) відповідає часу термічної обробки 150 хв. та свідчить про формування максимально розвинутої мезопористої структури.

З аналізу раманівських спектрів встановлено, що термічна активація НВМ впливає на їхню структуру, зокрема на ступінь графітизації, дефектність і розмір графітових доменів. Показано, що структура вихідного зразка є аморфною з великою кількістю дефектів. Для всіх температурних режимів зі збільшенням часу активації до 120 хв. відбувається зростання графітизації. Подальший час активації НВМ призводить до зростання дефектності через структурну деградацію. Таким чином, активація НВМ при 500°C впродовж 90-120 хв. є найефективнішою для досягнення високої графітизації та зменшення дефектності, що вказує на оптимальні умови для формування впорядкованих доменів з розміром графітових фрагментів до 5,9 нм та сприяє покращенню електропровідності та стабільності матеріалу.

Показано, що тип струмопровідної добавки суттєво впливає на ефективність ЕК та абсолютне значення питомої ємності матеріалу електрода. Ацетиленова сажа виділяється як найкращий вибір для композиту з НВМ, забезпечуючи найвищу питому ємність ($\sim 100\text{-}120$ Ф/г) та високу потужність вуглецевого матеріалу і мінімізацію внутрішнього опору в ЕК. Отримані результати імпедансних вимірювань свідчать про нелінійну залежність питомої ємності від прикладеної напруги. Максимальна ємність спостерігається при 0 В, що відповідає потенціалу близькому до нульового заряду. При збільшенні напруги відбувається зменшення ємності, що можна пов'язати з ущільненням подвійного електричного шару та орієнтацією іонів електроліту.

Дослідження впливу температури та часу термічної активації на пористу структуру нанопористих вуглецевих матеріалів показало, що контрольоване регулювання цих параметрів дозволяє цілеспрямовано змінювати співвідношення мікро- та мезопор, площу поверхні та морфологію поверхні, що безпосередньо впливає на електрохімічні властивості матеріалів.

Максимальним значенням питомої ємності 135-145 Ф/г при низьких робочих струмах характеризуються всі матеріали термічно активовані протягом 30-60 хв. Матеріали з об'ємом мезопор 85-95% характеризуються максимальною питомою електроємністю при високих розрядних струмах. В даних матеріалах питома ємність забезпечується переважно ємністю подвійного електричного шару, а зміна електроємності для досліджуваного діапазону робочих струмів зменшується не більше ніж на 15%. Оптимальні умови термообробки забезпечують формування ієрархічної структури з високою питомою поверхнею і доступними порами, що сприяє підвищенню питомої ємності та покращенню кінетики заряду/розряду суперконденсаторів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Anasori B., Lukatskaya M.R., and Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, 2, 16098.
2. Sharma P. and Bhatti T.S. A review on electrochemical double layer capacitors. *Energy Convers. Manage*, 2010, 51, 2901.
3. Faraji S. and Ani F.N. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating-a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, 42, 823.
4. Liu H., Liu X., Wang S., Liu H.-K. and Li L. Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: a review. *Energy Storage Mater.*, 2020, 28, 122.
5. Shao Y., El-Kady M.F., Sun J., Li Y., Zhang Q., Zhu M., Wang H., Dunn B. and Kaner R.B. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chem. Rev.*, 2018, 118, 9233.
6. Choi C., Ashby D.S., Butts D.M., DeBlock R.H., Wei Q., Lau J. and Dunn B. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials. *Nat. Rev. Mater.*, 2019, 5, 1.
7. Baig M.M., Khan M.A., Gul I.H. et al. A Review of Advanced Electrode Materials for Supercapacitors: Challenges and Opportunities. *J. Electron. Mater.*, 2023, 52, 5775-5794.
8. Baig M.M. and Gul I.H. Transformation of wheat husk to 3D activated carbon/NiCo₂S₄ frameworks for high-rate asymmetrical supercapacitors. *J. Energy Storage*, 2021, 37, 102477.
9. Cai W., Lai T., Lai J., Xie H., Ouyang L., Ye J. and Yu C. Transition metal sulfides grown on graphene fibers for wearable asymmetric supercapacitors with high volumetric capacitance and high energy density. *Sci. Rep.*, 2016, 6, 26890.
10. Tao Q., Dahlgqvist M., Lu J., Kota S., Meshkian R., Halim J., Palisaitis J., Hultman L., Barsoum M.W., Persson P.O.Å. and Rosen J. Two-dimensional Mo_{1.33}C MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering. *Nat. Commun.*, 2017, 8, 14949.

11. Jiang Q., Kurra N., Alhabeb M., Gogotsi Y. and Alshareef H.N. All pseudocapacitive MXene-RuO₂ asymmetric supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1703043.
12. Navarro-Suárez A.M., Van Aken K.L., Mathis T., Makaryan T., Yan J., Carretero-González J., Rojo T. and Gogotsi Y. Development of asymmetric supercapacitors with titanium carbide-reduced graphene oxide couples as electrodes. *Electrochim. Acta*, 2018, 259, 752.
13. Baig M.M. and Gul I.H. Conversion of wheat husk to high surface area activated carbon for energy storage in high-performance supercapacitors. *Biomass Bioenerg.*, 2021, 144, 105909.
14. Jung S., Myung Y., Kim B.N., Kim I.G., You I.-K. and Kim T.Y. Activated biomass-derived graphene-based carbons for supercapacitors with high energy and power density. *Sci. Rep.*, 2018, 8, 1915.
15. Zhang S., Liu Y., Han Q., He S., Zhang N. and Yang J. Development and characterization of aqueous sodium-ion hybrid supercapacitor based on NaTi₂(PO₄)₃//activated carbon. *J. Alloy. Compd.*, 2017, 729, 850.
16. Baig M.M., Gul I.H., Baig S.M. and Shahzad F. The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors. *J. Energy Storage.*, 2021, 44, 103370.
17. Huang L., Chen D., Ding Y., Feng S., Wang Z.L. and Liu M. Nickel-cobalt hydroxide nanosheets coated on NiCo₂O₄ nanowires grown on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors. *Nano Lett.*, 2013, 13, 3135.
18. Li J., Wang H. and Xiao X. Intercalation in two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes) toward electrochemical capacitor and beyond. *Energy Environ. Mater.*, 2020, 3, 306.
19. Lukatskaya M.R., Mashtalir O., Ren C.E., Dall'Agnese Y., Rozier P., Taberna P.L., Naguib M., Simon P., Barsoum M.W. and Gogotsi Y. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science*, 2013, 341, 1502.

20. Mashtalir O., Naguib M., Mochalin V.N., Dall'Agnese Y., Heon M., Barsoum M.W. and Gogotsi Y. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nat. Commun.*, 2013, 4, 1716.
21. Couly C., Alhabeb M., Aken K.L.V., Kurra N., Gomes L., Navarro-Suárez A.M., Anasori B., Alshareef H.N. and Gogotsi Y. Asymmetric flexible MXene-reduced graphene oxide microsupercapacitor. *Adv. Electron. Mater.*, 2018, 4, 1700339.
22. Yan J., Ren C.E., Maleski K., Hatter C.B., Anasori B., Urbankowski P., Sarycheva A. and Gogotsi Y. Flexible MXene/graphene films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance. *Adv. Func. Mater.*, 2017, 27, 1701264.
23. Zhou Y., Maleski K., Anasori B., Thostenson J.O., Pang Y., Feng Y., Zeng K., Parker C.B., Zauscher S., Gogotsi Y., Glass J.T. and Cao C., $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-reduced graphene oxide composite electrodes for stretchable supercapacitors. *ACS Nano*, 2020, 14, 3576.
24. Zhou L., Li C., Liu X., Zhu Y., Wu Y. and van Ree T. Metal oxides in supercapacitors, Metal Oxides in Energy Technologies. *Elsevier*, 2018, pp. 169-203.
25. Baig M.M., Gul I.H., Ahmad R., Baig S.M., Khan M.Z. and Iqbal N. One-step sonochemical synthesis of NiMn-LDH for supercapacitors and overall water splitting. *J. Mater. Sci.*, 2021, 56, 18636.
26. Khan R., Mehran M.T., Baig M.M., Sarfraz B., Naqvi S.R., Niazi M.B.K., Khan M.Z. and Khoja A.H. 3D hierarchical heterostructured LSTN@NiMn-layered double hydroxide as a bifunctional water splitting electrocatalyst for hydrogen production. *Fuel*, 2021, 285, 119174.
27. Sarmad Q., Khan U.M., Baig M.M., Hassan M., Butt F.A., Khoja A.H., Liaquat R., Khan Z.S. and Anwar M. Praseodymium-doped $\text{Sr}_2\text{TiFeO}_{6-\delta}$ double perovskite as a bi-functional electrocatalyst for hydrogen production through water splitting. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, 10, 107609.
28. Rui X., Tan H. and Yan Q. Nanostructured metal sulfides for energy storage. *Nanoscale*, 2014, 6, 9889.

29. Salanne M., Rotenberg B., Naoi K., Kaneko K., Taberna P.L., Grey C.P., Dunn B. and Simon P. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. *Nat. Energy*, 2016, 1, 16070.
30. Sang X., Xie Y., Lin M.-W., Alhabeb M., Van Aken K.L., Gogotsi Y., Kent P.R., Xiao K. and Unocic R.R. Atomic defects in monolayer titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) MXene. *ACS Nano*, 2016, 10, 9193.
31. Shen B.-S., Wang H., Wu L.-J., Guo R.-S., Huang Q. and Yan X.-B. All-solid-state flexible microsupercapacitor based on two-dimensional titanium carbide. *Chin. Chem. Lett.*, 2016, 27, 1586.
32. Sajid A., Pervaiz E., Ali H., Noor T. and Baig M.M. A perspective on development of fuel cell materials: electrodes and electrolyte. *Int. J. Energy Res.*, 2022, 46, 6953.
33. Baig M.M., Mehran M.T., Khan R., Mahmood K., Naqvi S.R., Khoja A.H. and Gul I.H., Direct chemical synthesis of interlaced NiMn-LDH nanosheets on LSTN perovskite decorated Ni foam for high-performance supercapacitors. *Surf. Coat. Technol.*, 2021, 421, 127455.
34. Xiong D., Li X., Bai Z and Lu S. Recent advances in layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for electrochemical energy storage. *Small*, 2018, 14, 1703419.
35. Khan M.Z., Gul I.H., Baig M.M. and Khan A.N. Comprehensive study on structural, electrical, magnetic and photocatalytic degradation properties of Al^{3+} ions substituted nickel ferrites nanoparticles. *J. Alloy. Compd.*, 2020, 848, 155795.
36. Helmholtz H. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-electrischen Versuche. *Annalen der Physik und Chemie*, 1853, 89, 211-233, 353-377.
37. Wang G.P., Zhang L. and Zhang J.J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 797-828.
38. Zhai Y., Dou Y., Zhao D., Fulvio P.F., Mayes R.T. and Dai S., Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. *Adv. Mater.*, 2011, 23, 4828-4850.

39. Zhang L.L. and Zhao X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 9(38), 2520-2531.
40. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications, *Kluwer Academic/Plenum, New York*, 1999.
41. Schindall J., The Charge of the Ultracapacitors. *IEEE Spectrum*, 2007, 11(44), 42-46.
42. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P. and Taberna P.-L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science*, 2006, 313(5794), 1760-1763.
43. Raymundo-Pinero E., Kierzek K., Machnikowski J. and Beguin F. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon*, 2006, 44(12), 2498-2507.
44. Shao H., Wu Y.-C., Lin Z., Taberna P.-L. & Simon P. (2020). Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage. *Chemical Society Reviews*. 2020, 49(10), 3005-3039.
45. Salitra G., Soffer A., Eliad L., Cohen Y. and Aurbach D. Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147, 2486-2493.
46. Armand M., Endres F., MacFarlane D.R., Ohno H. and Scrosati B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.*, 2009, 8, 621-629.
47. Fedorov M.V. and Kornyshev A.A., Ionic Liquids at Electrified Interfaces. *Chem. Rev.*, 2014, 114(5), 2978-3036.
48. Lu M. Supercapacitors: materials, systems, and applications, *John Wiley & Sons*, 2013, 568.
49. Huang M.-M., Jiang Y., Sasisanker P., Driver G.W. and Weingartner H., Static Relative Dielectric Permittivities of Ionic Liquids at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56, 1494-1499.
50. Gouy M. Sur la constitution de la charge electrique a la surface d'un electrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1910, 9(1), 457-468.

51. Chapman D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity. *London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1913, 25, 475-481.
52. Grahame D.C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.*, 1947, 41, 441-501.
53. Bard A.J., Faulkner L.R., Leddy J. and Zoski C.G. Electrochemical methods: fundamentals and applications, *Wiley, New York*, 1980.
54. Stern O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Z. Elektrochem.*, 1924, 30, 1014-1020.
55. Kornyshev A.A. Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 5545-5557.
56. Fawcett W. Molecular Models for Solvent Structure at Polarizable Interfaces. *Isr. J. Chem.*, 1979, 18(1-2), 3-16.
57. Bazant M.Z., Storey B.D. and Kornyshev A.A. Double Layer in Ionic Liquids: Overscreening versus Crowding. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106, 046102.
58. Islam M.M., Alam M.T. and Ohsaka T. Electrical Double-Layer Structure in Ionic Liquids: A Corroboration of the Theoretical Model by Experimental Results. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(42), 16568-16574.
59. Trulsson M., Algotsson J., Forsman J. and Woodward C.E. Differential capacitance of room temperature ionic liquids: the role of dispersion forces. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 1191-1195.
60. Merlet C., Rotenberg B., Madden P.A. and Salanne M. Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(38), 15781-15792.
61. Mezger M., Schröder H., Reichert H., Schramm S., Okasinski J.S., Schöder S., Honkimäki V., Deutsch M., Ocko B.M., Ralston J., Rohwerder M., Stratmann M., Dosch H. Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface, *Science*, 2008, 322, 424-428.
62. Mao X., Brown P., Cervinka C., Hazell G., Li H., Ren Y., Chen D., Atkin R., Eastoe J. and Grillo I., Self-assembled nanostructures in ionic liquids

facilitate charge storage at electrified interfaces. *Nat. Mater.*, 2019, 18(12), 1350-1357.

63. Merlet C., Salanne M., Rotenberg B. and Madden P.A. Imidazolium ionic liquid interfaces with vapor and graphite: interfacial tension and capacitance from coarse-grained molecular simulations. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(33), 16613-16618.

64. Vatamanu J., Borodin O. and Smith G.D., Molecular insights into the potential and temperature dependences of the differential capacitance of a room-temperature ionic liquid at graphite electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(2), 14825-14833.

65. Kirchner K., Kirchner T., Ivanistsev V. and Fedorov M.V. Modelling and Analysis of Interfacial Structural Transitions in Ionic Liquids at Charged Interfaces. *Electrochim. Acta*, 2013, 110, 762-771.

66. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 2015, 87(9-10), 1051-1069.

67. Simon P. and Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 2008, 7, 845-854.

68. Gamby J., Taberna P.L., Simon P., Fauvarque J.F. and Chesneau M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J. Power Sources*, 2001, 101(1), 109-116.

69. Wei L., Sevilla M., Fuertes A.B., Mokaya R. and Yushin G. Hydrothermal carbonization of abundant renewable natural organic chemicals for high-performance supercapacitor electrodes. *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1(3), 356-361.

70. Wei L., Sevilla M., Fuertes A.B., Mokaya R. and Yushin G. Polypyrrole-derived activated carbons for high-performance electrical double-layer capacitors with ionic liquid electrolyte. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(4), 827-834.

71. Lisovska S., Lysiv T., Ivanichok N., Ilnytskyi R., Soltys A., Rachiy B. Preparation And Sorption Properties Of Nanoporous Carbon. *Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи*: матеріали VIII Міжнар. наук.-практ. конф. м. Луцьк, 18-19 жовтня 2024 р. / Луцький нац. техн. ун-т, Луцьк, 2024.
72. Peng C., Yan X.-B., Wang R.-T., Lang J.-W., Ou Y.-J. and Xue Q.-J. Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochim. Acta*, 2013, 87, 401-408.
73. Gogotsi Y., Nikitin A., Ye H., Zhou W., Fischer J.E., Yi B., Foley H.C. and Barsoum M.W. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nat. Mater.*, 2003, 2, 591-594.
74. Simon P. and Gogotsi Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems. *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46(5), 1094-1103.
75. Nishihara H. and Kyotani T. Templated nanocarbons for energy storage. *Adv. Mater.*, 2012, 24(33), 4473-4498.
76. Nishihara H., Itoi H., Kogure T., Hou P.-X., Touhara H., Okino F. and Kyotani T. Investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double-layer capacitor by using ordered microporous carbons as model materials. *Chem.–Eur. J.*, 2009, 15(21), 5355-5363.
77. Itoi H., Nishihara H., Kogure T. and Kyotani T. Three-dimensionally arrayed and mutually connected 1.2-nm nanopores for high-performance electric double layer capacitor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(5), 1165-1167.
78. Zeiger M., Jackel N., Mochalin V.N. and Presser V. Review: carbon onions for electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 3172-3196.
79. McDonough J.K. and Gogotsi Y. Carbon onions: synthesis and electrochemical applications. *Electrochem. Soc. Interface*, 2013, 22, 61-66.
80. Zeiger M., Jackel N., Aslan M., Weingarth D. and Presser V. Understanding structure and porosity of nanodiamond-derived carbon onions. *Carbon*, 2015, 84, 584-598.

81. Portet C., Yushin G. and Gogotsi Y. Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon*, 2007, 45(13), 2511-2518.
82. Bushueva E., Galkin P., Okotrub A., Bulusheva L., Gavrilov N., Kuznetsov V. and Moiseev S. Double layer supercapacitor properties of onion-like carbon materials. *Phys. Status Solidi B*, 2008, 245(10), 2296-2299.
83. Pech D., Brunet M., Durou H., Huang P., Mochalin V., Gogotsi Y., Taberna P.-L. and Simon P. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5, 651-654.
84. Lin R., Taberna P.-L., Fantini S., Presser V., Perez C.R., Malbosc F., Rupesinghe N.L., Teo K.B., Gogotsi Y. and Simon P. Capacitive energy storage from -50 to 100 °C using an ionic liquid electrolyte. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2(19), 2396-2401.
85. Jost K., Perez C.R., McDonough J.K., Presser V., Heon M., Dion G. and Gogotsi Y. Carbon coated textiles for flexible energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 5060-5067.
86. Jackel N., Weingarth D., Zeiger M., Aslan M., Grobelsek I. and Presser V. Comparison of carbon onions and carbon blacks as conductive additives for carbon supercapacitors in organic electrolytes. *J. Power Sources*, 2014, 272(25), 1122-1133.
87. Baughman R.H., Zakhidov A.A. and De Heer W.A. Carbon nanotubes-the route toward applications. *Science*, 2002, 297(5582), 787-792.
88. Yang Z., Tian J., Yin Z., Cui C., Qian W. and Wei F. Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review. *Carbon*, 2019, 141, 467-480.
89. Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Bacsá R. and Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 2001, 39(4), 507-514.
90. Shim Y. and Kim H.J. Nanoporous carbon supercapacitors in an ionic liquid: a computer simulation study. *ACS Nano*, 2010, 4(4), 2345-2355.

91. Feng G., Qiao R., Huang J., Dai S., Sumpter B.G. and Meunier V. The importance of ion size and electrode curvature on electrical double layers in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 1152-1161.
92. El-Kady M.F., Shao Y. and Kaner R.B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1, 16033.
93. Bonaccorso F., Colombo L., Yu G., Stoller M., Tozzini V., Ferrari A.C., Ruoff R.S. and Pellegrini V. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, 2015, 347(6217), 1246501.
94. Xia J., Chen F., Li J. and Tao N. Measurement of the quantum capacitance of graphene. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4, 505-509.
95. Jurado L.A. and Espinosa-Marzal R.M. Insight into the electrical double layer of an ionic liquid on graphene. *Sci. Rep.*, 2017, 7, 1-12.
96. Kimizuka O., Tanaike O., Yamashita J., Hiraoka T., Futaba D.N., Hata K., Machida K., Suematsu S., Tamamitsu K. and Saeki S. Electrochemical doping of pure single-walled carbon nanotubes used as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 2008, 46(14), 1999-2001.
97. Geim A.K. and Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 2007, 6, 183-191.
98. Zhang L.L., Zhao X., Ji H., Stoller M.D., Lai L., Murali S., McDonnell S., Cleveger B., Wallace R.M. and Ruoff R.S. Nitrogen doping of graphene and its effect on quantum capacitance, and a new insight on the enhanced capacitance of N-doped carbon. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 9618-9625.
99. Jagiello J. and Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*, 2013, 55, 70-80.
100. Forse A.C., Merlet C., Allan P.K., Humphreys E.K., Griffin J.M., Aslan M., Zeiger M., Presser V., Gogotsi Y. and Grey C.P. New Insights into the Structure of Nanoporous Carbons from NMR, Raman, and Pair Distribution Function Analysis. *Chem. Mater.*, 2015, 27(19), 6848-6857.

101. Cychosz K.A., Guillet-Nicolas R., Garcia-Martinez J. and Thommes M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 389-414.
102. Barbieri O., Hahn M., Herzog A. and Kotz R. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 2005, 43(6), 1303-1310.
103. Ji H.X., Zhao X., Qiao Z.H., Jung J., Zhu Y.W., Lu Y.L., Zhang L.L., MacDonald A.H. and Ruoff R.S. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nat. Commun.*, 2014, 5, 3317.
104. Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Shiraishi S., Kurihara H. and Oya A. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon*, 2003, 41(9), 1765-1775.
105. Endo M., Maeda T., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Hara H. and Dresselhaus M.S. Capacitance and pore-size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(8), A910.
106. Huang J., Sumpter B.G. and Meunier V. A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes. *Chem.–A Eur. J.*, 2008, 14(22), 6614-6626.
107. Huang J., Sumpter B.G. and Meunier V. Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, 47(3), 520-524.
108. Feng G., Qiao R., Huang J., Sumpter B.G. and Meunier V. Ion distribution in electrified micropores and its role in the anomalous enhancement of capacitance. *ACS Nano*, 2010, 4(4), 2382-2390.
109. Huang J., Sumpter B.G., Meunier V., Yushin G., Portet C. and Gogotsi Y. Curvature effects in carbon nanomaterials: Exohedral versus endohedral supercapacitors. *J. Mater. Res.*, 2010, 25, 1525-1531.
110. Honda Y., Haramoto T., Takeshige M., Shiozaki H., Kitamura T., Yoshikawa K. and Ishikawa M. Performance of Electric Double-Layer Capacitor

with Vertically Aligned MWCNT Sheet Electrodes Prepared by Transfer Methodology. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155, A930-A935.

111. Heidarinejad Z., Dehghani M.H., Heidari M., Javedan G., Ali I. and Sillanpaa M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(2), 393-415.

112. Yousef M., Arami S.M., Takallo H. et al. Modification of pumice with HCl and NaOH enhancing its fluoride adsorption capacity: kinetic and isotherm studies. *Hum. Ecol. Risk Assess*, 2019, 25(6), 1508-1520.

113. Huang Y., Zhao G. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood by KOH activation. *Holzforschung*, 2016, 70(3), 195-202.

114. Khadhri N., Saad M.E.K., ben Mosbah M., Moussaoui Y. Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole. *J. Environ Chem. Eng.*, 2019, 7(1), 102775.

115. Samsuri A., Sadegh-Zadeh F., Seh-Bardan B. Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2014, 11, 967-976.

116. Klasson K.T., Ledbetter C.A., Uchimiya M., Lima I.M. Activated biochar removes 100% dibromochloropropane from field well water. *Environ. Chem. Lett.*, 2013, 11(3), 271-275.

117. Jolly G., Dupont L., Aplincourt M., Lambert J. Improved Cu and Zn sorption on oxidized wheat lignocellulose. *Environ. Chem. Lett.*, 2006, 4, 219-223.

118. Prauchner M.J., Sapag K., Rodríguez-Reinoso F. Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂. *Carbon*, 2016, 110, 138-147.

119. Budzulyak I., Yablon L., Budzulyak I., Kotsyubynsky A., Lisovska S., Ivanichok N. Laser modification of electrode carbon material, doped with erbium and chrome. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2025, 33(8), 829-832.

120. Yahya M.A., Al-Qodah Z., Ngah C.Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, 46, 218-235.
121. Bouchelta C., Medjram M.S., Bertrand O., Bellat J.-P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2008, 82(1), 70-77.
122. Pallarés J., González-Cencerrado A., Arauzo I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 115, 64-73.
123. Ivanichok N.Ya., Ivanichok O.M., Kolkovskyi P.I., Rachiy B.I., Sklepova S.-V., Kulyk Yu.O., Bachuk V.V. Porous Structure of Carbon Materials Obtained from the Shell of Walnuts. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2022, 23(1), 172-178.
124. Sklepova S.V., Ivanichok N., Kolkovskyi P. et al. Porous Structure and Fractal Dimensions of Activated Carbon Prepared from Waste Coffee Grounds. *Materials*, 2023, 16(18), 6127.
125. Лісовська С.А., Ільницький Р.В., Рачій Б.І., Лісовський Р.П. Синтез та сорбційні властивості нанопористого вуглецю з рослинної сировини (шкаралупи горіха). *Нанотехнології і наноматеріали у фармації та медицині: матеріали V всеукраїнської наук.-практ. інтернет-конф. з міжнар. Учасстю*, м. Харків, 23 квітня 2021 р. / НФаУ, Харків, 2021. С. 47.
126. Rambabu N., Rao B., Surisetty V. et al. Production, characterization, and evaluation of activated carbons from de-oiled canola meal for environmental applications. *Ind. Crops Prod.*, 2015, 65, 572-581.
127. Cui X., Jia F., Chen Y., Gan J. Influence of single-walled carbon nanotubes on microbial availability of phenanthrene in sediment. *Ecotoxicology*, 2011, 20, 1277-1285.
128. Wang B., Zhu C., Zhang Z. et al. Facile, low-cost, and sustainable preparation of hierarchical porous carbons from ion exchange resin: an improved potassium activation strategy. *Fuel*, 2016, 179, 274-280.

129. Yorgun S., Yıldız D., Şimşek Y.E. Activated carbon from paulownia wood: yields of chemical activation stages. *Energy Sources, Part A*, 2016, 38(14), 2035-2042.
130. Balajii M., Niju S. Biochar-derived heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Environ. Chem. Lett.*, 2019, 17, 1447-1469.
131. Chayid M.A., Ahmed M.J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2015, 3(3), 1592-1601.
132. Zuo L., Ai J., Fu H. et al. Enhanced removal of sulfonamide antibiotics by KOH-activated anthracite coal: batch and fixed-bed studies. *Environ. Pollut.*, 2016, 211, 425-434.
133. Yakout S., El-Deen G.S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arab. J. Chem.*, 2016, 9(2) S1155-S1162.
134. Tounsadi H., Khalidi A., Farnane M. et al. Experimental design for the optimization of preparation conditions of highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. and heavy metals removal ability. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2016, 102, 710-723.
135. Njoku V., Foo K., Hameed B. Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chem. Eng. J.*, 2013, 215-216, 383-388.
136. Hui T.S., Zaini M.A.A. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. *Carbon Lett.*, 2015, 16(4), 275-280.
137. Ahmed M.J., Theydan S.K. Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from *Albizia lebbeck* seed pods for methylene blue dye adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2014, 105, 199-208.
138. Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S. Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption. *J. Environ. Management*, 2010, 91(5), 1097-1102.

139. Meng L.-Y., Park S.-J. Effect of heat treatment on CO₂ adsorption of KOH-activated graphite nanofibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, 352(2), 498-503.
140. Jin H., Capareda S., Chang Z. et al. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresour Technol.*, 2014, 169, 622-629.
141. Vukčević M.M., Kalijadis A.M., Vasiljević T.M. et al. Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2015, 214, 156-165.
142. Alabadi A., Razzaque S., Yang Y. et al. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO₂ capturing capacity. *Chem. Eng. J.*, 2015, 281, 606-612.
143. Julbe A., Ramsay J.D.F. Chapter 4 Methods for the characterisation of porous structure in membrane materials. *Membrane Science and Technology*, 1996, 67-118.
144. Kaneko K. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts, *J. Membr. Sci.*, 1994, 96(1-2), 59-89.
145. Terskikh V.V., Mudrakovskii I.L. and Mastikhin V.M., ¹²⁹Xe nuclear magnetic resonance studies of the porous structure of silica gels. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89(23), 4239-4243.
146. Adler P.M., Porous Media. Series in Chemical Engineering, Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 1992.
147. Лісовська С.А., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П. Сорбційні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих із сировини рослинного походження (шкаралупи горіха). *ЕВРИКА-2022: матеріали Міжнар. конф. студ. і молодих наук з теоретичної та експериментальної фізики*, м. Львів, 18-20 жовтня 2022 р. / Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів, 2022, С. 14.

148. Neimark A.V. New theoretical approaches to characterisation of mesoporous solids, in: Sequeira C.A.C. and Hudson M.J., *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids, NATO Asi Ser., Ser. C*, 1993, 400, 27-35.
149. Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 187-188, 3-9.
150. Gas Adsorption & Porosimetry Analyses at PTL. URL: <https://particletechlabs.com/ptl-press/gas-adsorption-porosimetry-analyses-at-ptl/>
151. Gregg S.J. and Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 1982. 313 p.
152. Lastoskie C., Gubbins K.E. and Quirke N. Pore Size Distribution Analysis and Networking: Studies of Microporous Sorbents. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 194, 87, 51-60.
153. NOVA operating manual, «Quantachrome Instruments», 2010.
154. Neimark A.V. Calculating Surface Fractal Dimensions of Adsorbents. *Adsorption Science & Technology*, 1990, 7(4), 210-219.
155. Hao Qi, Jian Ma, Pozen Wong. Adsorption isotherms of fractal surfaces. *Colloids and Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp.*, 2002, 206(1-3), 401–407.
156. Liu K., Ostadhassan M., Ho Won Jang, Zakharova N., Shokouhimehr M. Comparison of fractal dimensions from nitrogen adsorption data in shale *via* different models. *RSC Adv.*, 2021, 11, 2298-2306.
157. Welborn S.S., Detsi E. Small-Angle X-Ray Scattering of Nanoporous Metals. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5(1), 12-24.
158. Putnam C.D. Guinier peak analysis for visual and automated inspection of small-angle X-ray scattering data. *J. Appl. Crystallogr.*, 2016, 49(5), 1412-1419.
159. Adam D. Booth, Veerle Vandeginste, Dominic Pike, Russell Abbey, Roger A. Clark, Chris M. Green, Nathan Howland Booth, Adam D. Chapter 4 – Geochemical constraints in near-surface geophysical surveying from in situ XRF spectrometry: Field trials at two aviation archaeology sites. *Innovation in Near-*

Surface Geophysics, Instrumentation, Application, and Data Processing Methods, 2019, 97–119.

160. Stuart B.H. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd., 2007. 424 p.

161. Види спектрометрів. URL: <https://alt.ua/blog/vydy-spektrometriv>

162. Jorio A., Saito R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. *Journal of Applied Physics*, 2021, 129(2), 021102.

163. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cançado L.G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(11), 1276-1290.

164. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 2007, 143(1-2), 47-57.

165. Saito R., Jorio A., Souza Filho A.G., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. and Pimenta M.A. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88, 027401.

166. Orlando A., Franceschini F., Muscas C., Pidkova S., Bartoli M., Rovere M., Tagliaferro A.A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications. *Chemosensors*, 2021, 9, 262.

167. Gregor Lipinski, Kwanghee Jeong, Katharina Moritz, Marcus Petermann, Eric F. May, Paul L. Stanwix, Markus Richter. Application of Raman Spectroscopy for Sorption Analysis of Functionalized Porous Materials. *Advanced Science*, 2022, 2, 105477.

168. Sharma S., Chand P. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results in Chemistry*, 2023, 5, 100885.

169. Palagonia M.S., Erinmwingbovo C., Brogioli D., and La Mantia F. Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling. *J. Electroanal. Chem.*, 2019, 847, 113170.

170. Elgrishi N., Rountree K.J., McCarthy B.D., Rountree E.S., Eisenhart T.T. and Dempsey J.L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 2017, 95(2), 197-206.
171. Espinoza E.M., Clark J.A., Soliman J., Derr J.B., Morales M. and Vullev V.I. Practical Aspects of Cyclic Voltammetry: How to Estimate Reduction Potentials When Irreversibility Prevails. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166(5), H3175–H3187.
172. Lämmel C., Schneider M., Weiser M. and Michaelis A. Investigations of electrochemical double layer capacitor (EDLC) materials – a comparison of test methods. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 2013, 44(7), 641-649.
173. Costentin C. and Saveant J.-M. Energy Storage: pseudocapacitance in Prospect. *Chem. Sci.*, 2019, 10, 5656-5666.
174. Lu W., Hartman R., Qu L. and Dai L. Nanocomposite Electrodes for High-Performance Supercapacitors. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2(6), 655-660.
175. Stoller M.D. and Ruoff R.S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3(9), 1294-1301.
176. Kim B.K., Chabot V. and Yu A. Carbon nanomaterials supported Ni(OH)₂/NiO hybrid flower structure for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2013, 109, 370-380.
177. Mei B.-A., Munteshari O., Lau J., Dunn B. and Pilon L. Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 122(1), 194-206.
178. Abdullah M.H. and Yusoff A.N. Complex impedance and dielectric properties of an MgZn ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 233(1-2), 129-135.
179. Simon P., Gogotsi Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nat. Mater.*, 2020, 19(11), 1151-1163.

180. Miao Ling, Song Ziyang, Zhu Dazhang, Li Liangchun, Gan Lihua, Liu Mingxian Recent advances in carbon-based supercapacitors. *Materials Advances*, 2020, 1(5), 945-966.
181. Alexandru Muhulet, Florin Miculescu, Stefan Ioan Voicu, Fabian Schütt, Vijay Kumar Thakur, Yogendra Kumar Mishra. Fundamentals and scopes of doped carbon nanotubes towards energy and biosensing applications. *Materials Today Energy*, 2018, 9, 154-186.
182. Rodríguez-Rego J.M., Mendoza-Cerezo L. and Marcos-Romero A.C. Study of the influence of the type of pores present in the electrodes on the behaviour of a SWAGELOK-type supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68, 107670.
183. Jiaming Wang, Ying Huang, Xiaopeng Han, Zengyong Li, Shuai Zhang, Meng Zong. A flexible Zinc-ion hybrid supercapacitor constructed by porous carbon with controllable structure. *Applied Surface Science*. 2022, 579, 152247.
184. Lisovska S.A., Ilnytskyy R.V., Lisovskyy R.P., Ivanichok N.Ya., Bandura Kh.V., Rachiy B.I. Structural and sorption properties of nanoporous carbon materials obtained from walnut shells. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2023, 24(2), 348-353.
185. Do D.D., Do H.D. Pore Characterization of Carbonaceous Materials by DFT and GCMC Simulations: A Review. *Adsorption Science & Technology*, 2003, 21(5), 389-423.
186. Ranjit Gangadhar Khangar, Vinod Atmaram Mendhe, Alka Damodhar Kamble, Piyush Ranjan Das, Priyanka Shukla, Mollika Bannerjee, and Atul Kumar Varma. Variation in Pore Structure and Associated Fractal Dimensions of Barakar and Barren Measures Carbon-Rich Gas Shales of Jharia Basin, India. *ACS Omega*, 2021, 6(43), 28678-28698.
187. Peter Pfeifer, Kuang-Yu Liu. Chapter 12. Multilayer adsorption as a tool to investigate the fractal nature of porous adsorbents. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 104, 625-677.

188. Guoxian Chen, Zhiwei Hu, Zhongmou Pan, Dewei Wang. Design of honeycomb-like hierarchically porous carbons with engineered mesoporosity for aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors applications. *Journal of Energy Storage*, 2021, 38, 102534.
189. Muhammad Shamil Soffian, Faezrul Zackry Abdul Halim, Farhana Aziz, Mukhlis A. Rahman, Mohamed Afizal Mohamed Amin, Dayang Norafizan Awang Chee, Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment, *Environmental Advances*, 2022, 9, 100259.
190. Peixin Zhang, Jun Wang, Wei Fan, Yao Zhong, Yan Zhang, Qiang Deng, Zheling Zeng, Shuguang Deng, Ultramicroporous carbons with extremely narrow pore size distribution via in-situ ionic activation for efficient gas-mixture separation, *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375, 121931.
191. Sebastian Stock, Nikolaos Kostoglou, Julian Selinger, Stefan Spirk, Christos Tampaxis, Georgia Charalambopoulou, Theodore Steriotis, Claus Rebholz, Christian Mitterer, and Oskar Paris. Coffee Waste-Derived Nanoporous Carbons for Hydrogen Storage. *ACS Appl. Energy Mat.*, 2022, 5(9), 10915-10926.
192. Inês Matos, Maria Bernardo, Isabel Fonseca. Porous carbon: A versatile material for catalysis. *Catalysis Today*, 2017, 285, 194-203.
193. Bing Yan, Jiaojiao Zheng, Li Feng, Qian Zhang, Chunmei Zhang, Yichun Ding, Jingquan Han, Shaohua Jiang, Shuijian He. Pore engineering: Structure-capacitance correlations for biomass-derived porous carbon materials. *Materials & Design*, 2023, 229, 111904.
194. Damien Saurel, Julie Segalini, María Jauregui, Afshin Pendashteh, Barbara Daffos, Patrice Simon, Montse Casas-Cabanas. A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials*, 2019, 21, 162-173.
195. Charl J. Jafta, Albrecht Petzold, Sebastian Risse, Daniel Clemens, Dirk Wallacher, Günter Goerigk, Matthias Ballauff. Correlating pore size and shape to local disorder in microporous carbon: A combined small angle neutron and X-ray scattering study. *Carbon*, 2017, 123, 440-447.

196. Lisovska S., Borchuk D., Lysiv T., Bedriy T., Ivanichok N., Rachiy B. Study of the porous structure of carbon materials. *HEUREKA-2025: intern. stud. and young sci. conf. in theoretical and experimental phys.*, Lviv, May 13-15, 2025 / Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів, 2025, С. 5.
197. Prehal C., Grätz S., Krüner B., Thommes M., Borchardt L., Presser V., Paris O. Comparing pore structure models of nanoporous carbons obtained from small angle X-ray scattering and gas adsorption. *Carbon*, 2019, 152, 416-423.
198. Putnam C.D. Guinier peak analysis for visual and automated inspection of small-angle X-ray scattering data. *J. Appl. Crystallogr.*, 2016, 49(5), 1412-1419.
199. Ostafiychuk et al. SAXS investigation of nanoporous structure of thermal-modified carbon materials. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9, 160.
200. Lisovska S., Ivanichok N., Klymkovych S., Lisovskyy R., Merena R., Lysiv T., Mandzyuk V., Rachiy B. Structural and Morphological Properties of Nanoporous Carbon Materials Obtained from Biomass. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2025, 17(1), 01025(6pp).
201. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 2007, 143(1-2), 47-57.
202. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cançado L.G., Jorio A. and Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(11), 1276-1290.
203. Eckmann A., Felten A., Verzhbitskiy I., Davey R., Casiraghi C. Raman spectroscopy of defective graphene: Effect of the excitation energy. *Nano Letters*, 2013, 22(6), 2468-2476.
204. Puech P., Kandara M., Paredes G. et al. Analyzing the Raman Spectra of Graphenic Carbon Materials from Kerogens to Nanotubes: What Type of Information Can Be Extracted from Defect Bands? *C – Journal of Carbon Research*, 2019, 5(4), 69.

205. Mallet-Ladeira P., Puech P., Toulouse C. et al. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra-Koenig law. *Carbon*, 2014, 80, 629-639.
206. Roscher S., Hoffmann R., Ambacher O. Determination of the graphene-graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis. *Analytical Methods*. 2019, 11(9), 1224-1228.
207. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 2000, 61(20), 14095-14107.
208. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 2005, 43(8), 1731-1742.
209. Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials*, 1990, 2(5), 557-563.
210. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 2007, 143(1-2), 47-57.
211. Dippel B., Heintzenberg J. Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy. *Journal of Aerosol Science*, 1999, 30, S907-S908.
212. Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 1994, 32(8), 1523-1532.
213. Veneri O., Capasso C. and Patalano S. Experimental study on the performance of a ZEBRA battery based propulsion system for urban commercial vehicles, *Appl. Energy*, 2017, 185, 2005-2018
214. Ivanichok N., Budzuliak I., Moiseienko M., Lisovskiy R., Rachii B., Gamarnyk A., Turovska L. and Lisovska S. Electrochemical properties of nanoporous carbon materials obtained from raw materials of plant origin (hemp shives). *Physics and Chemistry of Solid State*, 2020, 21(1), 35-42.

215. Hwang M., Oh J., Kang J., Seong K.D. and Piao Y. *Electrochim. Acta*, 2016, 221, 23-30.
216. Kiseleva E.A., Zhurilova M.A., Kochanova S.A., Shkolnikov E.J., Tarasenko A.B., Zaitseva O.V., Uryupina O.V., Valyano G.V. Influence of carbon conductive additives on electrochemical double-layer supercapacitor parameters. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 946(2), 012030.
217. Ivanichok N.Ya., Kolkovskyi P.I., Soltys A.M., Boychuk V.M., Mandzyuk V.I., Yablon L.S., Rachiy B.I. The effect of orthophosphoric acid on energy-intensive parameters of porous carbon electrode materials. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2023, 24(1), 34-45.
218. Mandzyuk V.I., Mironyuk I.F., Ivanichok N.Ya., Rachiy B.I. Impedance spectroscopy of capacitor systems based on saccharide-derived porous carbon materials. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2021, 22(4), 711-716.
219. Jing L, Xiao Dong Z. Preparation and Electrochemical Characterization of an Activated Carbon Material of High Surface Area for Supercapacitor. *Advanced Materials Research*, 2012, 463-464, 410-414.
220. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. Імпедансна спектроскопія. Львів: В-во Львівської політехніки, 2011. 352 с.
221. TIMCAL Super P Li Electroconductive carbon black 1333-86-4. URL: <https://www.yunno.net/en/timcal-super-p-li/>
222. Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Коцюбинський В.О., Яблонь Л.С., Морущко О.В. Синтез, структура та електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу та композитів на його основі. – Івано-Франківськ: ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, 2021, 382 с.
223. Frackowiak E., Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 2001, 39, 937-950.
224. Лісовська С.А., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П. Електрохімічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів, отриманих із костри коноплі. *Лашкарьовські читання – 2021*: тез доп. конф. молодих вчених з

фізики напівпровідників з міжнар. участю, м. Київ, 5-7 квітня 2021 р. / Інст. фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, Київ, 2021. С. 21-22.

225. Ivanichok N., Kolkovskyi P., Ivanichok O. at al. Effect of Thermal Activation on the Structure and Electrochemical Properties of Carbon Material Obtained from Walnut Shells. *Materials*, 2024, 17(11), 2514.

226. Itagaki M., Suzuki S., Shitanda I. at al. Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model. *Journal of Power Sources*, 2007. 164. 415-424.

227. Mandzyuk V.I., Mironyuk I.F., Ivanichok N.Ya., Rachiy B.I. Impedance spectroscopy of capacitor systems based on saccharide-derived porous carbon materials. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2021, 22(4), 711-716.

228. Wang H., Pilon L. Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances. *Electrochimica Acta*. 2012. 64. 130-139.

229. Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 1990, 35, 263-267.

ДОДАТКИ

Додаток А

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів дисертації**

Публікації, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:

1. Ivanichok N., Budzuliak I., Moiseienko M., Lisovskiy R., Rachii B., Gamarnyk A., Turovska L. and Lisovska S. Electrochemical properties of nanoporous carbon materials obtained from raw materials of plant origin (hemp shives). *Physics and Chemistry of Solid State*, 2020, 21(1), 35-42.
DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.35-42>
URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85084437875?inward=>
2. Lisovska S., Ilnytsky R., Lisovsky R., Ivanichok N., Bandura Kh., Rachiy B. Structural and sorption properties of nanoporous carbon materials obtained from walnut shells. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2023, 24(2), 348-353.
DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.348-353>
URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/85167686717?inward=>
3. Lisovska S., Ivanichok N., Klymkovych S., Lisovsky R., Merena R., Lysiv T., Mandzyuk V., Rachiy B. Structural and Morphological Properties of Nanoporous Carbon Materials Obtained from Biomass. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2025, 17(1), 01025(6pp).
DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.17\(1\).01025](https://doi.org/10.21272/jnep.17(1).01025)
URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/86000777988?inward=>
4. Budzulyak I., Yablon L., Budzulyak I., Kotsyubynsky A., Lisovska S., Ivanichok N. Laser modification of electrode carbon material, doped with erbium and chrome. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2025, 33(8), 829-832.
DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2025.2464194>
URL: <https://www.scopus.com/pages/publications/105011815536?inward=>

Публікації в збірках наукових конференцій:

5. Лісовська С.А., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П. Електрохімічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів, отриманих із костри коноплі. *Лашкарьовські читання – 2021*: тез доп. конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнар. участю, м. Київ, 5-7 квітня 2021 р. / Інст. фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, Київ, 2021. С. 21-22.

URL: <https://drive.google.com/file/d/13RO-UyYfF7GKl-Rk6puz3kngzYEkUDF2/view>

6. Лісовська С.А., Ільницький Р.В., Рачій Б.І., Лісовський Р.П. Синтез та сорбційні властивості нанопористого вуглецю з рослинної сировини (шкаралупи горіха). *Нанотехнології і наноматеріали у фармації та медицині: матеріали V всеукраїнської наук.-практ. інтернет-конф. з міжнар. участю*, м. Харків, 23 квітня 2021 р. / НФаУ, Харків, 2021. С. 47.

URL: <https://inorgchem.nuph.edu.ua/wp-content/uploads/2021/05/nano-2021-book.pdf>

7. Лісовська С.А., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П. Сорбційні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих із сировини рослинного походження (шкаралупи горіха). *ЕВРИКА-2022: матеріали Міжнар. конф. студ. і молодих наук. з теоретичної та експериментальної фізики*, м. Львів, 18-20 жовтня 2022 р. / Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів, 2022, С. 14.

URL: <https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2022/files/Heureka2022.pdf>

8. Lisovska S., Lysiv T., Ivanichok N., Ilnytskyi R., Soltys A., Rachiyy B. Preparation And Sorption Properties Of Nanoporous Carbon. *Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи: матеріали VIII Міжнар. наук.-практ. конф. м. Луцьк, 18-19 жовтня 2024 р. / Луцький нац. техн. ун-т, Луцьк, 2024.*

URL: https://drive.google.com/file/d/1Vb5l3wdr-ZPvTvxiBzYdQxY4C_V5Autq/view

9. Lisovska S., Borchuk D., Lysiv T., Bedriy T., Ivanichok N., Rachiyy B. Study of the porous structure of carbon materials. HEUREKA-2025: intern. stud. and young sci. conf. in theoretical and experimental phys., Lviv, May 13-15, 2025 / Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів, 2025, С. 5.

URL: <https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2025/files/Heureka2025.pdf>

Апробація матеріалів дисертації. Представлені в дисертаційній роботі результати були оприлюднені та обговорювалися на: конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2021» (5-7 квітня 2021 року), V Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Нанотехнології і наноматеріали у фармації та медицині” (23 квітня 2021 року), Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2022» (18-20 жовтня 2022 року), VIII Міжнародна науково-практична конференція «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи» (18-19 жовтня 2024 року), International Students and Young Scientists Conference in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2025 (May 13-15 2025).