

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>