Державний вищий навчальний заклад

«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

# ЛІСОВСЬКИЙ РОМАН ПЕТРОВИЧ

УДК 538.9+544.6:[54-31+661.66]

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ГІБРИДНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

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

\_\_\_\_ Р.П. Лісовський

Науковий консультант

член-кореспондент НАН України,

заслужений діяч науки і техніки України,

доктор фізико-математичних наук, професор

## Остафійчук Богдан Костянтинович

Івано-Франківськ - 2019

## АНОТАЦІЯ

Лісовський Р.П. Синтез та фізико-хімічні властивості електродних матеріалів для гібридних електрохімічних систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізикоматематичних наук за спеціальністю 01.04.18 "Фізика і хімія поверхні", ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", Івано-Франківськ, 2019.

В роботі встановлено закономірності впливу умов синтезу на структурно-морфологічні, електричні та електрохімічні властивості вуглецевих матеріалів (ВМ), заміщених залізом літій-марганцевих шпінелей, з'ясовано їх взаємозв'язок з питомими енергоємнісними характеристиками симетричних та гібридних конденсаторних систем, сформованими на їх основі.

Встановлено вплив температури карбонізації вихідної сировини (ВС) органічного походження (фруктових кісточок) на структурно-морфологічні властивості ВМ. На підставі аналізу ізотерм сорбції азоту встановлено, що максимальне значення питомої поверхні ( $S_{BET} = 360 \text{ м}^2/\Gamma$ ) зафіксовано для зразків, отриманих при температурі карбонізації 1073 K, відносний вклад мікропор в загальний об'єм пор складає 77 %, а значення питомої поверхні мікропор S<sub>micro</sub> рівне 314 м<sup>2</sup>/г.

Встановлена оптимальні температура термічного окислення ВМ (673 К) та час (180 хв), протягом якого вона здійснювалась. Матеріали, отримані за даних умов, володіють питомою площею поверхні  $S_{BET} = 673 \text{ m}^2/\text{г}$ . Показано, що ріст питомої площі поверхні відбувається як за рахунок збільшення кількості мікропор, так і за рахунок мезопор, об'єм яких збільшується внаслідок вигорання мікропор, а внесок мезопор в загальний об'м пор збільшується на ~ 40 % порівняно з карбонізованим ВМ. Порівняння пористої структури матеріалів до та після термообробки підтверджують факт розвитку мікропористої структури. Так, об'єм мікропор для термічно окислених матеріалів зростає на ~ 35 %, крім того формуються мезопори з діаметром в межах 3,5 – 5 нм.

Досліджені симетричні електрохімічні системи, сформовані на основі отриманих ВМ. Електролітами слугували 0,5 М водні розчини солей Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Значення ємності у вибраних електролітах змінюється наступним чином Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На підставі даної залежності проведені електрохімічні дослідження у водному електроліті Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> різної молярності (0,5 M, 1 - 3 M та насичений водний розчин). Максимальне значення питомої ємності макетів електрохімічних конденсаторів (ЕК) зафіксоване в 3 M водному розчині Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (110-120  $\Phi/\Gamma$ ).

З'ясований взаємозв'язок впливу внутрішньої структури ВС, режимів її хімічної та термічної обробки на структурно-морфологічні властивості отриманого ВМ. В якості ВС використовували костру коноплі та кавову гущу. Для отримання пористої структури використовували хімічну активацію ВМ ортофосфорною кислотою. Показано, що ВМ, для якого ВС слугувала костра коноплі, при низьких значеннях (до 0,5:1) вмісту ортофосфорної кислоти  $(Y = m(H_3PO_4):m(BC) = 0.5:1)$ , володіє загальною площею поверхні від 750 до 1500 м<sup>2</sup>/г та загальним об'ємом пор від 0,32 до 0,61 см<sup>3</sup>/г. При цьому об'єм мезопор становить лише 15-30 % від загального об'єму пор. Зростання відносного вмісту ортофосфорної кислоти до 0,75 призводить до збільшення питомої площі поверхні ВМ до 2000 м<sup>2</sup>/г та збільшення загального об'єму пор до 1,1 см<sup>3</sup>/г за рахунок появи до 45 % мезопор і наявністю макропор (<5%) від загального об'єму пор незалежно від температури активації. Для Y = 1,5:1 спостерігається зменшення загальної площі поверхні (до 1200 м<sup>2</sup>/г), проте спостерігається різке збільшення об'єму мезопор (85 % від загального об'єму пор). Для Y = 1,75:1 максимум розподілу пор за розмірами є в околі 5 нм при незмінному вкладі мезопор з загальний об'єм пор. Подальше збільшення Ү призводить зменшення величини питомої площі поверхні BM. до Математичне моделювання залежності характеристик пористої структури ВМ від технологічних умов отримання за допомогою нейронних мереж дало змогу

встановити, що при Y = 1,22 та температурі активації 800 К можна отримати максимальне значення  $S_{meso} = 1035 \text{ m}^2/\text{г}$ , що добре узгоджується з експериментальними результатами.

Для прогнозування можливості застосування отриманого ВМ В електродах гібридних електрохімічних конденсаторів (ГЕК) були сформовані макети симетричних конденсаторів. Максимальне значення питомої ємності зафіксовано для ВМ з Y = 0,75:1 при температурі активації 823 К. Даний факт пов'язаний з морфологічними особливостями матеріалу електродів, а саме, оптимальним розподілом пор за розмірами та наявністю в ньому великої кількості транспортних пор, які й забезпечують доступ електроліту до робочих пор. Було визначено вклад ємності подвійного електричного шару (ПЕШ) в ємність BM. ПЕШ-ємності питому Максимальний загальну вклал досягає 84 %.

Значення питомої поверхні ВМ, отриманих із кавової гущі, знаходяться в межах ~ 900-1300 м<sup>2</sup>/г. Як і для костри коноплі, зростання параметра призводить до розвитку мезопористої структури. Вклад об'єму мікропор в загальний об'єм пор зменшується від 70 - 75 % до ~ 30 %. Максимальне значення питомої ємності зафіксовано для макетів ЕК, сформованих на основі ВМ, отриманого при Y = 1,00:1 і температурі активації 823 К. Вклад ємності ПЕШ в загальну ємність макетів ЕК становив ~ 62 %.

Досліджено вплив умов синтезу на структурні, фізико-хімічні та електричні властивості літійзаміщених шпінелей системи Li-Mn-O. Синтез шпінелі  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  (z = 0,0 - 0,5) здійснювався методом керамічної технології з використанням оксиду марганцю (IV) MnO<sub>2</sub> та гідроксиду літію LiOH. З'ясовано, що відпал зразків за температури 1473 К призводить до формування однофазної системи. Експериментально визначені параметри елементарної комірки *а* в залежності від ступеня заміщення. Ріст ступеня заміщення призводить до зменшення сталої гратки за рахунок зменшення концентрації йонів марганцю з великим йонним радіусом та збільшення концентрації йонів літію, йонний радіус яких є меншим. Поряд з цим на зміну

сталої ґратки впливає перерозподіл йонів між підґратками, упорядкування йонів у межах підгратки, наявність точкових дефектів та втрата летких катіонів (Li<sup>+</sup>) і кисню. Дефіцит йонів літію призводить до деформації ґратки шпінелі (стала ґратки зменшується). Встановлено, ЩО В тетрапорожнинах розміщуються тільки йони літію, а йони марганцю та решта йонів літію займають октапорожнини. Тому структурну формулу системи можна записати як (Li)<sub>тетра</sub>[Mn<sub>2-z</sub>Li<sub>z</sub>]<sub>окта</sub>O<sub>4</sub>. Досліджено діелектричні властивості синтезованих шпінелей. З'ясовано, що в інтервалі частот 0.01 – 1 Гц спостерігається істотна залежність провідності від частоти, тоді як в інтервалі частот 1 Гц – 10<sup>5</sup> Гц вираженою. Ймовірно, залежність £ слабо провідності вона В діапазоні обумовлена дифузійними процесами, що низькочастотному протікають в досліджуваних матеріалах, тобто переміщенням йонів Li<sup>+</sup> в структурних порожнинах шпінелі. При підвищенні температури провідність є експоненціально залежною, що характерно для напівпровідників.

Шпінель складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,0-0,5) була застосована в якості активного матеріалу електрода в макетах ГЕК та були досліджені її електрохімічні властивості. Отримані вольтамперні характеристики вказують на наявність потенціального вікна в межах 0,1-1,4 В, де спостерігаються два окислювально-відновні піки в інтервалі  $\sim 1 - 1.1$  В в додатній та  $\sim 0.65 - 0.75$  В у від'ємній областях, відносно Ag/AgCl електроду порівняння. Ці максимуми і мінімуми обумовлені деінтеркаляцією/ інтеркаляцією йонів літію з / в структуру шпінелі. Встановлено, що максимальна величина перенесеного заряду, а, відповідно, і ємність, зафіксована для матеріалу фазового складу Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> становить 36 Kл/см<sup>2</sup>. Обчислені з гальваностатичних кривих значення питомої ємності для згаданого матеріалу становить 39 мА·год/г, що добре корелюється з даними потенціодинамічних досліджень.

З'ясовано вплив умов золь-гель синтезу та pH середовища на структуру та фазовий склад залізозаміщеної шпінелі LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O (z = 0,05; 0,2; 0,5; 1). Показано, що температура остаточного відпалу 1073 К (pH = 4), впродовж 300 хв призводить до формування однофазного матеріалу практично для всіх

систем. Встановлено, що збільшення ступеня заміщення призводить до перерозподілу йонів заліза між тетра- та октапідгратками. Зі збільшенням вмісту заліза та ростом температури відпалу зростає стала гратки шпінелі. Причиною зміни сталої ґратки шпінелі після відпалу є збільшення кількості йонів заліза у ній за рахунок руйнування фази гематиту.

Встановлено взаємозв'язок морфологічних структурних та характеристик електродних матеріалів макетів ГЕК типу вуглецевий матеріал/шпінель з їх електрохімічною поведінкою у водних та органічних електролітах. Форма потенціодинамічних кривих для макетів ГЕК системи BM / Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> істотно відрізняється від прямокутної за рахунок протікання фарадеївських процесів на границі Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> /електроліт. За величиною піків визначено кількість заряду, витраченого на електрохімічну реакцію. Розрядна крива електрохімічної системи ВМ / Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> в 3 М водному електроліті Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> свідчить про монотонний спад напруги з середнім значенням приблизно 1,2 В. Напруга стабільної роботи досягає максимуму при 1,8 В. Питома ємність макетів ГЕК системи ВМ / 3M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> знаходиться в інтервалі 13-40 мА год/г залежно від використовуваного ВМ. З'ясовано вклад в загальну ємність ГЕК, ємності, яка забезпечується заряд/розрядними процесами в ПЕШ на поляризованому електроді та дифузійно-контрольованої окисно-відновної ємності за рахунок швидких фарадеївських оборотних редокс-реакцій на неполяризованому електроді. Виявлено, що вклад в загальну ємність ємності ПЕШ становить ~ 60 %.

На основі отриманих матеріалів сформовані лабораторні зразки ГЕК в макетах типорозміру "2016". Заряд/розрядні криві ГЕК в потенціальному діапазоні (0-1,8 В) демонструють стійкість системи, про що свідчить незмінність форми кривих протягом 300 циклів при зарядно/розрядному струмі 10 мА. Кулонівська ефективність (η) є практично постійною і становить 97 %. Трьохсотий цикл характеризується питомою ємністю розряду, питомою енергією та потужністю розряду значення яких становлять 11,4 мА·год/г, 14,3 Вт·год/кг 67,5 Вт/кг, відповідно.

З'ясовано структурно-морфологічних вплив VMOB синтезу, та електропровідних властивостей шпінелі системи Li-Mn-Fe-O на енергоємнісні параметри гібридних електрохімічних систем, сформованих на її основі. Обчислено значення коефіцієнта дифузії йонів літію D знаходиться в інтервалі 10<sup>-9</sup>-10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/с. Обчислення параметра D виконувалось для областей пов'язаних з процесом інтеркаляції літію. Зменшення ємності для великих густин струму при значній кількості заряд/розрядних циклів, а також повернення системи у вихідний стан досліджено шляхом циклювання конденсаторів при різних значеннях струму. З'ясовано, що циклюючи систему при робочому струмі 30 С протягом 10 циклів роботи та зменшивши струм до 1 С значення часу розряду відрізнялося лише на 3% від часу розряду на початку циклювання. Це вказує на те, що навіть при значній кількості впровадженого літію структура фарадеївського електрода буде стабільною завдяки високим значенням коефіцієнта дифузії. Отримані результати свідчать про можливість створення високоємнісних і високопотужних гібридних конденсаторних систем. Обчислене значення питомої ємності макетів ГЕК системи BM / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> знаходиться в межах 15-35 мА·год/г залежно від використовуваного ВМ.

Ключові слова: вуглецевий матеріал, пориста структура, подвійний електричний шар, літій-марганцева шпінель, електроліт, електродні матеріали, гібридна електрохімічна система, питома ємність.

#### ANNOTATION

Lisovskyi R.P. Synthesis and physicochemical properties of electrode materials for hybrid electrochemical systems. – Manuscript.

The dissertation for the degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences, specialty 01.04.18 "Physics and Chemistry of Surface", State Higher Educational Institution "Vasyl Stefanyk Precarpathian National University", Ivano-Frankivsk, 2019.

The regularities of the influence of synthesis conditions on the structural and morphological, electrical and electrochemical properties of carbon materials (CM), lithium-manganese spinels substituted by iron have been established, their relationship with specific energy and capacity characteristics of symmetric and hybrid capacitor systems formed on their basis has been established.

The influence of the carbonization temperature of raw material (RM) of organic origin (fruit seeds) on the structural and morphological properties of CM has been established. Based on the analysis of nitrogen sorption isotherms, it has been found that the maximum specific surface area ( $S_{BET} = 360 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was recorded for samples obtained at a carbonization temperature of 1073 K, the relative contribution of micropores to the total pore volume is 77%, and the specific surface area of micropores  $S_{micro}$  is 314 m<sup>2</sup>/g.

The optimal temperature of the thermal oxidation of CM (673 K) and the time (180 min) during which it was carried out have been established. The materials obtained under these conditions have a specific surface area of  $S_{BET} = 673 \text{ m}^2/\text{g}$ . It has been shown that the increase in specific surface area occurs both due to an increase in the number of micropores and due to mesopores, the volume of which increases due to burnout of micropores, and the contribution of mesopores to the total pore volume increases by ~40% compared with the carbonized CM. Comparison of the porous structure of materials before and after heat treatment confirms the development of a microporous structure. Thus, the micropore volume for thermally oxidized materials grows by ~ 35%; in addition, mesopores with diameters in the range of (3.5–5) nm are formed.

Symmetric electrochemical systems formed on the basis of the obtained CM have been studied. The electrolytes were 0.5 M aqueous solutions of  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  and  $K_2SO_4$  salts. The capacitance value in the selected electrolytes varies as follows:  $Li_2SO_4 < Na_2SO_4 < K_2SO_4$ . Based on this dependence, electrochemical studies have been carried out in  $Li_2SO_4$  aqueous electrolyte of various molarities (0.5 M, 1-3 M and a saturated aqueous solution). The maximum value of specific capacitance of the models of electrochemical capacitors (EC) was recorded in a 3 M aqueous

solution of Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (110-120 F/g). The relationship between the influence of the internal structure of RM, the modes of its chemical and heat treatment on the structural and morphological properties of the obtained CM has been clarified. As the RM, hemp shives and coffee grounds were used. To obtain the porous structure, chemical activation of CM with phosphoric acid was applied. It has been shown that CM, for which hemp shives was chosen as RM, has a total surface area of (750-1500) m<sup>2</sup>/g and a total pore volume of (0.32-0.61) cm<sup>3</sup>/g at low values (up to 0.5:1) of phosphoric acid content (Y = m(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):m(RM) = 0.5:1). The mesopore volume is only 15-30% of the total pore volume.

An increase in the relative content of phosphoric acid up to 0.75 leads to an increase in the specific surface area of the CM up to 2000 m<sup>2</sup>/g and an increase in the total pore volume up to 1.1 cm<sup>3</sup>/g due to the appearance of up to 45% of mesopores and the presence of macropores (<5%) of the total pore volume regardless of activation temperature. For Y = 1.5:1, a decrease in the total surface area is observed (up to 1200 m<sup>2</sup>/g), however, a sharp increase in the mesopore volume (85% of the total pore volume) is observed. For Y = 1.75:1, the maximum pore size distribution is around 5 nm at a constant contribution of mesopores to the total pore volume. A further increase in Y leads to a decrease in the specific surface area of the CM. Mathematical modelling of the dependence of the characteristics of the porous structure of the CM on the technological conditions for obtaining using neural networks made it possible to establish that at Y = 1.22 and an activation temperature of 800 K, the maximum value  $S_{meso} = 1035 \text{ m}^2/\text{g}$  can be obtained, which is in good agreement with experimental results.

To predict the possibility of using the obtained CM in electrodes of hybrid electrochemical capacitors (HEC), models of symmetric capacitors have been made. The maximum value of specific capacitance was recorded for a CM with Y = 0.75:1 at an activation temperature of 823 K. This fact is associated with morphological features of the electrode material, namely, the optimal pore size distribution and the presence of a large number of transport pores in it, which provide access of the electrolyte to operating pores. The contribution of capacitance of the electrical

double layer (EDL) to the total capacitance of CM has been determined. The maximum contribution of the EDL-capacitance reaches 84%.

The specific surface area of CM obtained from coffee grounds is in the range of ~900-1300 m<sup>2</sup>/g. As for hemp shives, an increase in the parameter Y leads to the development of a mesoporous structure. The contribution of micropore volume to the total pore volume decreases from 70-75% to ~30%. The maximum value of specific capacitance was recorded for EC models formed on the basis of CM obtained at Y = 1.00:1 and an activation temperature of 823 K. The contribution of EDL capacitance to the total capacitance of EC models was ~62%.

The influence of synthesis conditions on the structural, physicochemical and electrical properties of lithium-substituted spinel of the Li-Mn-O system has been studied. The synthesis of spinel  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  (z = 0.0-0.5) was carried out by the ceramic technology using manganese (IV) oxide MnO<sub>2</sub> and lithium hydroxide LiOH. It has been found that annealing the samples at a temperature of 1473 K leads to the formation of a single-phase system. The unit cell parameters a have been determined experimentally depending on the degree of substitution. An increase in the degree of substitution leads to a decrease in the lattice constant due to a decrease in the concentration of manganese ions with a large ionic radius and an increase in the concentration of lithium ions, whose ionic radius is smaller. Along with this, the change in the lattice constant is affected by the redistribution of ions between the sublattices, ion compaction within the sublattice, the presence of point defects, and the loss of volatile cations (Li<sup>+</sup>) and oxygen. Lithium ion deficiency leads to deformation of the spinel lattice (the lattice constant decreases). It has been established that only lithium ions are located in tetrahedral spaces, while octahedral spaces are occupied by manganese ions and other lithium ions. Therefore, the structural formula of the system can be written as (Li)tetra[Mn<sub>2-z</sub>Li<sub>z</sub>]octaO<sub>4</sub>. The dielectric properties of synthesized spinels have been studied. It has been found that in the frequency range of (0.01-1) Hz, a significant dependence of the conductivity on the frequency is observed, while in the frequency range of 1 Hz- $10^5$  Hz it is weakly expressed. Probably, the conductivity in the low-frequency range is due to

diffusion processes occurring in the materials under study, that is, the movement of  $Li^+$  ions in the structural spaces of the spinel. When the temperature increases, the conductivity is exponentially dependence, which is typical for semiconductors.

Spinel  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  (z = 0.0-0.5) was used as the active material of the electrode in HEC models and its electrochemical properties have been studied. The obtained current-voltage characteristics indicate the presence of a potential window within 0.1-1.4 V, where two redox peaks are observed in the range of ~1-1.1 V in the positive and  $\sim 0.65-0.75$  V in the negative regions relative to the Ag/AgCl reference electrode. These maxima and minima are due the to deintercalation/intercalation of lithium ions from/into the spinel structure. It has been found that the maximum value of the transferred charge, and, correspondingly, the capacitance, fixed for the material of the phase composition of  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$ , is 36 C/cm<sup>2</sup>. The value of the specific capacitance calculated from the galvanostatic curves for the mentioned material is 39 mA·h/g, which is well correlated with the data of potentiodynamic studies.

The effect of conditions of sol-gel synthesis and pH of the medium on the structure and phase composition of the iron-substituted spinel  $\text{LiMn}_{2-z}\text{Fe}_zO$  (z = 0.05; 0.2; 0.5; 1) has been clarified. It has been shown that the temperature of the final annealing of 1073 K (pH = 4) for 300 min leads to the formation of a single-phase material for almost all systems. It has been established that an increase in the degree of substitution leads to a redistribution of iron ions between tetra- and octahedral sublattices. With an increase in the iron content and an increase in the annealing temperature, the spinel lattice constant increases. The reason for the change in the spinel lattice constant after annealing is an increase in the number of iron ions in it due to the destruction of the hematite phase.

The correlation of the morphological and structural characteristics of the electrode materials of HEC models of carbon material / spinel type with their electrochemical behavior in aqueous and organic electrolytes has been established. The shape of the potentiodynamic curves for the HEC models of the CM/Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> system differs significantly from the rectangular one due to the

occurrence of faradaic processes at the Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub>/electrolyte interface. The magnitude of the peaks determines the amount of charge spent on the electrochemical reaction. The discharge curve of the  $CM/Li_{1+z}Mn_{2-}$ <sub>z</sub>O<sub>4</sub> electrochemical system in a 3 M aqueous Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte indicates a monotonic voltage drop with an average value of about 1.2 V. The voltage of stable operation reaches a maximum at 1.8 V. The specific capacitance of the HEC models of the CM / 3M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> system is in the range of 13-40 mA·h/g depending on the used CM. The contribution to the total capacitance of the HEC of the capacitance, that is provided by the charge / discharge processes in the EDL on a polarized electrode and the diffusion-controlled redox capacitance due to the fast faradaic reverse redox reactions on the non-polarized electrode, has been clarified. It has been revealed that the contribution of the EDL capacitance to the total capacitance is ~60%.

Based on the obtained materials, laboratory samples of HEC have been made in models of size "2016". HEC charge / discharge curves in the voltage range of (0-1.8) V show the stability of the system, as evidenced by the invariability of the shape of the curves for 300 cycles at a charge / discharge current of 10 mA. Coulomb efficiency ( $\eta$ ) is almost constant and is 97%. The 300th cycle is characterized by the specific discharge capacitance, the specific energy and discharge power of 11.4 mA·h/g, 14.3 W·h/kg, 67.5 W/kg, respectively.

The influence of the synthesis conditions, structural, morphological and conductive properties of the spinel of the Li-Mn-Fe-O system on the energy and capacity parameters of hybrid electrochemical systems formed on its basis has been clarified. The calculated value of the diffusion coefficient of lithium ions D is in the range of  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s. Parameter D has been calculated for areas related to the process of lithium intercalation. The decrease in capacitance for high current densities with a significant number of charge / discharge cycles, as well as the return of the system to its original state, have been studied by cycling capacitors at various values of current. It has been found that when cycling the system at an operating current of 30 C for 10 cycles and reducing the current to 1 C, the value of the

discharge time differed only by 3% from the discharge time at the beginning of cycling. This indicates that even with a significant amount of introduced lithium, the structure of the faradaic electrode is stable due to the high diffusion coefficient. The obtained results indicate the possibility of creating high-capacity and high-power hybrid capacitor systems. The calculated value of the specific capacitance of the HEC models of the CM / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> system is in the range of 15-35 mA·h/g, depending on the used CM.

**Keywords**: carbon material, porous structure, electrical double layer, lithiummanganese spinel, electrolyte, electrode materials, hybrid electrochemical system, specific capacitance.

## Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Ostafiychuk B.K., Lisovskiy R.P., Al-Saedi Abdul Halek Zamil, Rachiy B.I., Kotsyubynsky V.O., Kolkovsky P.I., Merena R.I., Hrubiak A.B. Effect of Orthophosphoric Acid on Morphology of Nanoporous Carbon Materials. *Journal* of Nano- and Electronic Physics. 2019. Vol. 11, № 3, P. 03036-1 - 03036-6.

2. Lisovsky R., Ostafiychuk B., Budzulyak I., Kotsyubynsky V., Boychuk A. and Rachiy B. Nanostructured Iron-Substituted Lithium-Manganese Spinel as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Capacitor. *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 133. P. 876-878.

3. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Kachmar A.I., Tadeush O.H., Rachiy B.I., Lisovsky R.P., Merena R.I. and Berkeshchuk M.V. Effect of Thermochemical Modification of Activated Carbon Materials on Specific Capacity of Electrochemical Capacitors. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2018. V. 16, № 2. P. 0303-0312.

4. Kotsyubynsky V.O., Ostafiychuk B.K., Lisovsky R.P., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., Hryhoruk I.I., Al-Saedi Abdul Halek Zamil. Plate-Like LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles: Synthesis, Structure, Electrochemistry. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2017. V. 15, № 4. P. 675-686.

5. Бойчук А.М., Гасюк І.М., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П., Бойчук Т.Я., Сулим П.О. Дифузійні процеси в твердофазних системах на основі шпінельних залізовмісних йонпровідних матриць. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2017. Т. 15, № 3. С. 477-486.

6. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Lisovsky R.P., Mandzyuk V.I., Kolkovsky P.I., Merena R.I., Berkeshchuk M.V., Golovko L.V. Electrochemical Properties of the Nanoporous Carbon/Aprotic Electrolyte System. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2017. V. 9, № 5. P. 05001-1-05001-5.

7. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, отриманих на основі лактози. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8, № 4. С. 04006-1–04006-7.

8. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Vashchynsky V.M., Mandzyuk V.I., Lisovsky R.P., Shyyko L.O. Thermochemically activated carbon as an electrode material for supercapacitors. *Nanoscale Research Letters*. 2015. V. 10:65.

9. Shyyko L.O., Kotsyubynsky V.O., Budzulyak I.M., Rawski M., Kulyk Y.O., Lisovsky R.P. Synthesis and double-hierarchical structure of MoS<sub>2</sub>/C nanospheres. *Physica Status Solidi A*. 2015. V. 212, I. 10. P. 2309–2314.

10. Рачій Б.І., Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ващинський В.М., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Вплив термохімічної обробки вуглецевих матеріалів на їх електрохімічні властивості. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т.6, №4. С. 04031-1–04031-6.

11. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю як електроду літієвих джерел струму. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т. 6, №1. С. 01017-1–01017-6.

12. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Кузишин М.М., Рачій Б.І., Заторський Р.А., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів суперконденсаторів. *Журнал нано- та електронної фізики.* 2013. Т. 5, № 3. С. 3049-3049.

13. Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Рачій Б.І., Ващинський В.М., Лісовський Р.П. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у К<sup>+</sup>-вмісних водних електролітах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 2. С. 341-347.

14. Бойчук Т.Я., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Електрохімічні властивості гібридних суперконденсаторів, сформованих на основі нанорозмірної шпінелі LiMn<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7, № 1. С. 01019-1–01019-4.

15. Рачій Б.І., Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ващинський В.М., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Вплив термохімічної обробки вуглецевих матеріалів на їх електрохімічні властивості. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т.6, №4. С. 04031-1–04031-6.

16. Григорчак І.І., Борисюк А.К., Швець Р.Я., Іващишин Ф.О., Покладок Н.Т., Балук В.І., Кулик Ю.О., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Семенцов Ю.І. Супрамолекулярний дизайн карбонових структур для молекулярних накопичувачів енергії. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 3. С. 412-427.

17. Balaban O.V., Venhryn B.Ya., Grygorchak I.I., Mudry S.I., Kulyk Yu.O., Rachiy B.I., Lisovskiy R.P. Size Effects at Ultrasonic Treatment of Nanoporous Carbon and Improved Characteristics of Supercapacitors on Its Base. *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*. 2014. V. 12, № 2. P. 225-238. 18. Mandzyuk V.I., Lisovskyy R.P., Nagirna N.I. The Effect of Thermal Treatment on Porous Structure of Carbon Materials. *Nanoscience and Nanotechnology Research*. 2013. Vol. 1, No. 2. P. 23-26.

19. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Вплив термічної модифікації на розвиток мікропористої структури вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, № 4. С. 881-886.

20. Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Нагірна Н.І., Рачій Б.І. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методу адсорбції / десорбції азоту. Фізична інженерія поверхні. 2013. Т. 11, № 1. С. 112-121.

21. Остафійчук Б.К., Вишиванюк М.В., Іванічок Н.Я., Рачій Б.І., Будзуляк І.М., Лісовський Р.П. Поведінка пористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 1. С. 236-243.

22. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Гасюк І.М., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Яремій І.П. Структура та електрохімічні властивості літій-марганцевої шпінелі Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0<x<0,5). *Фізична інженерія поверхні*. 2012. Т. 10, № 1. С. 4-9.

23. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Мерена Р.І.. Генезис пористої структури вуглецю із рослинної сировини внаслідок температурної активації. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 434-437.

24. Будзуляк І.М., Вишиванюк М.В., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я., Кузишин М.М., Мандзюк В.І., Мерена Р.І., Лісовський Р.П., Гамарник А.М. Вплив структурних характеристик нанопористого вуглецевого матеріалу на електрохімічні властивості конденсаторних систем типу C/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/C. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. Т. 12, № 4. С. 944-948.

25. Мерена Р.І., Будзуляк І.М., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я. Вплив виду електроліту на питому ємність електрохімічних конденсаторів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 1. С. 236-244.

26. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І., Урубков І.В.. Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, № 4. С. 803-808.

27. Мандзюк В.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І.. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал. Фізика і хімія твердого тіла. 2009. Т. 10, № 3. С. 647-659.

28. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Mandzyuk V.I., Lisovskyy R.P. Electrochemical characteristics of capacitor systems, formed on chemical modified carbon basis. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2008. V. 6, № 4. P. 1207-1217.

## Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

29. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Shyyko L.O., Lisovsky R.P., Ivanichok N.Ya., Vashchynsky V.M. The impact of the surface morphology on energy characteristics of nanoporous carbon material. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2014. V. 1, № 1. P. 17-25.

30. Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Іванічок Н.Я. Питомі характеристики суперконденсаторів, сформованих на основі високопористого вуглецю, з використанням водних розчинів сульфатів Li, Na i K. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника*. *Фізика*. Функціональні матеріали. 2014. № 3. С. 43-50.

31. Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І.. Гібридні системи на основі літій-марганцевої шпінелі і пористого вуглецевого матеріалу. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. 2012. Випуск XIV. С. 83-91.

32. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Лісовський Р.П. Фрактальна структура пористих вуглецевих матеріалів. *Науковий вісник Чернівецького університету.* Фізика. Електроніка. 2012. Т. 2, Вип. 1. С. 85-92.

33. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І, Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мерена Р.І. Вплив термічної обробки пористого вуглецю на питомі енергоємнісні характеристики літієвих джерел живлення на його основі. Вісник національного університету «Львівська політехніка». Електроніка. 2011. № 708. С. 84-89.

34. Будзуляк І.М., Лісовський Р.П., Іванічок Н.Я.. Фізико-хімічні принципи формування та основи функціонування гібридних електрохімічних конденсаторів. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали. 2011. № 1. С. 63-71.

35. Будзуляк І.М., Магомета О.Д., Соловко Я.Т., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І. Пат. № 68261 (Україна), МПК (2012.01), С01В 31/00. Спосіб отримання нанопористого вуглецю; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.

36. Rachiy B.I., Revo S.L., Budzulyak I.M., Musiy R.Y., Lisovsky R.P. Electrode Material for Supercapacitors Based on Thermally Exfoliated Graphite. *"Physics And Technology of Thin Films and Nanosystems"*: Materials XVII International Conference. May 20-25, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2019. P. 220.

37. Lisovskyi R.P., Poplavskyi I.O., Rachii B.I. Lyubun Z.M. Modeling of carbon materials porous structure formation. *"Electronics and information tehnologies: Elite 2018"*: X-th International scientific and practical conference. Lviv, Ukraine, 2018. P. B70-B72.

38. Лісовський Р.П., Мойсеєнко М.І., Коцюбинський В.О., Рачій Б.І. Отримання нанопористих вуглецевих матеріалів та їх сорбційні властивості. *"Нанотехнології у фармації та медицині"*: Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції з міжнародною участю. 19-20 квітня, Харків, Україна, 2018. С. 52-53. 39. Lisovsky R., Ostafiychuk B., Budzulyak I., Boychuk A., Rachiy B., Kotsyubynsky V. The electrode material for hybrid supercapacitor based on the nanostructured iron-substituted lithium-manganese spinel. "Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2017": Науково-технічна конференція. May 29 – June 2, Lviv, Ukraine, 2017. Р. 98.

40. Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Іванічок Н.Я., Ващинський В.М., Бойчук Т.Я. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах. "Фізика, Електроніка, Електротика": Науковотехнічна конференція. 20-25 квітня, Суми. 2015. С. 95.

41. Kotsyubynsky V., Al-Saedi Abdul Halek Zamil, Moklyak V., Lisovsky R. The Influence of Hydrothermal Synthesis Conditions on the Properties of LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles. "*Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-*2014": International Conference. May 26-30, Lviv, Ukraine, 2014. P. 100-101.

42. Rachiy B.I., Budzulyak I.M., Vashchynsky V.M., Shyyko L.O., Lisovsky R.P., Ivanichok N.J. Chemically activated carbon as electrode for supercapacitor. *The International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations and International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"* (NANO-2014). 23-30 August, Yaremche-Lviv, Ukraine, 2014. P. 251.

43. Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Kuzyshyn M.M., Lisovsky R.P., Vashchynsky V.M. Adsorption Properties of Carbon Activated with Orthophosphoric Acid. *International Conference Modern Problems of Surface Chemistry*. May 20-21, Kyiv, Ukraine, 2014. P. 161.

44. Остафійчук Б.К., Лісовський Р.П., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я., Мандзюк В.І. Електрохімічна поведінка системи нанопористий вуглець / шпінель. *"Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013"*: IV Международная научная конференция. 19-22 ноября, Киев, Украина, 2013. С. 337.

45. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Mykyteychuk P.M., Rachiy B.I., Kuzyshyn M.M., Lisovski R.P. Specific energy characteristics of carbon activated by orthophosphoric acid. "*Physics And Technology of Thin Films and Nanosystems*": Materials XIV International Conference. May 20-25, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. P. 572.

46. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І., Кузишин М.М. Пориста структура вуглецю, активованого калій гідроксидом. *"Хімія, фізика та технологія поверхні"*: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю. 15-17 травня, Київ, Україна, 2013. С. 135.

47. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Мерена Р.І. Пориста структура активованого вуглецю рослинного походження. *"Хімія, фізика та технологія поверхні"*: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю. 15-17 травня, Київ, Україна, 2012. С. 92-93.

48. Иваничок Н.Я., Остафийчук Б.К., Будзуляк И.М., Лисовский Р.П. Идеально поляризуемый электрод для гибридных суперконденсаторов.

"Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества": III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы. 29 мая – 1 июня, Москва. 2012. С. 258-259.

49. Иваничок Н.Я, Мерена Р.И., Рачий Б.И., Лисовский Р.П., Ман-Электрохимические гибридной свойства литийдзюк В.И. системы шпинель / органический электролит / углерод. "Фундаменмарганцевая тальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах": Материалы XII международной конференции. 1-6 октября, Краснодар. 2012. С. 16-18.

50. Ivanichok N.Y., Budzulyak I.M., Lisovskyy R.P., Yaremiy I.P. The effect of electrode material phase composition on specific energy characteristics of hybrid capacitors. *"Physics And Technology of Thin Films and Nanosystems"*: Materials XIII International Conference. May 16-21, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011. P. 250.

51. Budzulyak I.M., Ivanichok N.Y., Lisovsky R.P., Mandzyuk V.I., Merena R.I., Rachiy B.I. The application of porous carbon material in hybrid capacitor systems. *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistri of Nanostrutures and on Nanobiotechnology*. Beregove, the Crimea, Ukraine. 2010. P. 38.

52. Остафийчук Б.К, Будзуляк И.М., Иваничок Н.Я., Лисовский Р.П., Морушко О.В., Рачий Б.И. Гибридный суперконденсатор системы нанопористый углерод/металлоксидная шпинель. *Тезисы II Международной научной конференции "Наноструктурные материалы"*. 2010: Беларусь-Россия-Украина НАНО-2010: 19-22 октября, Киев. 2010. С. 491.

53. Rachiy B.I., Mandzyuk V.I., Lisovskiy R.P., Merena R.I. The dependence of carbon material resistance on thermal treatment regimes. *Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials*. 8-th international conference. Ivano-Frankivsk. 2010. P. 142-143.

54. Мерена Р.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Залежність питомої ємності електрохімічних конденсаторів від типу електроліту. *«Фізика і технологія тонких плівок та наносистем"*: Матеріали XII Міжнародної конференції. Івано-Франківськ. 2009. Т. 1 С. 420-422.

55. Мерена Р.И., Мокляк В.В., Лисовский Р.П., Рачий Б.И. Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования структурных особенностей физических нанопористого "Мессбауэровская свойств углерода. И применение": Материалы Международной спектроскопия ee XI u конференции. Екатеринбург. 2009. С.62.

# **3MICT**

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	22
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1 МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	
ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ НАКОПИЧУВАЧІВ	
ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ	32
1.1 Принцип дії та перспективи використання електрохімічних	
систем накопичення заряду	32
1.2 Структурні та морфологічні характеристики електродних	
матеріалів гібридних електрохімічних систем	47
1.2.1 Вуглецеві матеріали як електроди ємнісного акумулювання	
енергії	47
1.2.2 Оксиди перехідних металів для пристроїв псевдоємнісного	
накопичення енергії	56
1.2.3 Інтеркаляційний механізм накопичення заряду в електродах	
на основі оксидів металів	62
1.2.4 Накопичення заряду в системах, сформованих на основі	
провідних полімерів	68
1.3 Механізми формування пористої структури вуглецевих	
матеріалів	70
1.4 Електроліти для пристроїв накопичення заряду	74
РОЗДІЛ 2 МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, СТРУКТУРА,	
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ	
ТЕРМООКИСЛЕНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ	78
2.1 Структурно-адсорбційні властивості карбонізованих вуглецевих	
матеріалів	78
2.2 Вплив термічного окислення на морфологію поверхні	
карбонізованих вуглецевих матеріалів	83
2.3 Сорбційні властивості термохімічномодифікованих вуглецевих	
матеріалів	98
2.4 Питома електропровідність нанопористого термохімічно	

	116
	110
2.5 Кінетика накопичення заряду системи вуглецевии	
електрод/електроліт	120
РОЗДІЛ З ВПЛИВ ВНУТРІШНЬОЇ СТРУКТУРИ ВИХІДНОЇ	
СИРОВИНИ НА МОРФОЛОГІЮ ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО	
ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ	127
3.1 Сорбіційні властивості вуглецевих матеріалів на основі костри	
коноплі, активованих ортофосфорною кислотою	127
3.2 Моделювання процесу утворення пористої структури вуглецевих	
матеріалів	137
3.3 Електрохімічні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих з	
костри коноплі	142
3.4 Отримання та адсорбційні властивості вуглецевого матеріалу	
органічного походження (кавова гуща)	151
3.5 Провідність вуглецевого матеріалу органічного походження	155
3.6 Питомі енергетичні характеристики вугленевих матеріалів	161
РОЗЛІЛ 4 ЕЛЕКТРОЛНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЛІТІЙ-	
МАРГАНИЕВОЇ ШПІНЕЛІ ЛЛЯ ГІБРИЛНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ	
СИСТЕМ	167
	167
4.1 Сиптез на структура лити-марганцевої шинелі 4.2 Питома, адактропровідність, дітій марганцевої, шиниелі задажно	107
4.2 Питома слектропровідність літи-марганцевої шіпнелі залежно	176
	170
4.5. Кинетика накопичення заряду в електрохімічних системах, $1$	102
сформованих на основі літіи-марганцевої шпінелі	183
РОЗДІЛ 5 ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ГТЬРИДНИХ	
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЗАМІЩЕНОІ ЗАЛІЗОМ	
ЛІТІЙ-МАРГАНЦЕВОЇ ШПІНЕЛІ	191
5.1 Синтез нанорозмірних шпінелей складу LiMn2-zFezO4	191
5.2 Термогравіметричний аналіз заміщеної залізом літій-	
марганцевої шпінелі	194
5.3 Вплив умов золь-гель синтезу на структуру та фазовий склад	

20

	21
системи Li-Mn-Fe-O	197
5.3.1 Вплив температури синтезу та рівня кислотності	
середовища на дисперсність заміщеної залізом літій-	
марганцевої шпінелі	197
5.3.2 Структура та фазовий склад шпінелей LiMn2-zFezO4	202
5.4 Питома електропровідність заміщеної залізом літій-марганцевої	
шпінелі	215
РОЗДІЛ 6 МЕХАНІЗМИ НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ В СИСТЕМІ	
АКТИВОВАНИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ / ЛІТІЙ-	
МАРГАНЦЕВА ШПІНЕЛЬ	224
6.1 Накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах на	
основі літійвмісних водних електролітів	224
6.2. Питомі ємнісні і енергетичні параметри електрохімічних систем	
шпінель / активований вуглецевий матеріал в апротонних	
електролітах	237
6.3. Вплив внутрішньої структури вихідної сировини вуглецевого	
електрода на експлуатаційні параметри гібридних	
електрохімічних систем	244
РОЗДІЛ 7 ГІБРИДНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ	
ПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ/ШПІНЕЛЬ СИСТЕМИ	
Li-Mn-Fe-O	250
7.1 Електрохімічна поведінка шпінелі складу LiMn2-zFezO4 у водних	
електролітах	250
7.2 Потенціодинамічні та гальваностатичні дослідження гібридних	
електрохімічних систем	259
7.3 Механізми дифузії літію в шпінельні структури із літійвмісних	
водних електролітів	271
7.4 Енергетичні параметри гібридних електрохімічних	
конденсаторів при високих розрядних струмах	277
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	287
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	290
ДОДАТКИ	323

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ВМ вуглецевий матеріал
- ЕК електрохімічний конденсатор
- СК суперконденсатор
- ГЕК гібридний електрохімічний конденсатор
- ПЕШ подвійний електричний шар
- ВС вихідна сировина
- ТГ термогравіметричний аналіз
- ДТА диференціально-термічний аналіз
- РС пропіленкарбонат
- АС ацетонітрил
- МКХР малокутове Х-променеве розсіяння
- ЕЕС еквівалентна електрична схема

#### ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Функціонування електрохімічних систем накопичення енергії на даний час є предметом інтенсивних досліджень, оскільки інформація про перебіг явищ і процесів, що мають місце в таких системах, дає змогу формувати накопичувальні пристрої з високими ємнісними і енергетичними характеристиками. Серед різноманіття таких пристроїв особливе місце займають електрохімічні конденсатори (ЕК), заряд в яких накопичується в подвійному електричному шарі (ПЕШ), що дає змогу забезпечувати ємність на порядок більшу, порівняно зі звичайними конденсаторами. Важливим компонентом ЕК є матеріал електродів. Зазвичай, як активний матеріал електрода використовують вуглецеві матеріали, з огляду на їх дешевизну, екологічну безпеку, хімічну інертність до електролітів. В цьому ракурсі удосконалення методик отримання та активації вуглецевих матеріалів відкриває широкі можливості для досліджень. Проте, ЕК, з огляду на зростаючі потреби споживачів, не завжди здатні забезпечити їх, оскільки володіючи високим значенням потужності і кулонівською ефективністю ~ 99 % протягом 10<sup>6</sup> циклів заряду/розряду, володіють невисокими значеннями питомої енергії. Вирішенням цієї проблеми є гібридні електрохімічні системи, в яких накопичення заряду відбувається як за рахунок ПЕШ, так і за рахунок окисно-відновних реакцій з швидким перенесенням заряду на фарадеївському електроді. Водночас необхідно вибрати матеріал фарадеївського електроду для гібридних електрохімічних конденсаторів (ГЕК), який би забезпечував їх ефективне функціонування в плані отримання високих питомих ємності і енергії. Одним з перспективних варіантів для вирішення даної проблеми є виготовлення фарадеївського електрода на основі шпінельних структур системи Li-Mn-O та її модифікацій. В усіх випадках застосувань гібридних пористий активований вуглецевий систем матеріал/модифікована шпінель першочерговим стоїть питання розробки відтворюваних методик формування її складових, які забезпечували б контроль їх фізичних та електрохімічних властивостей та високі енергоємнісні

параметри ГЕК, виготовлених на їх основі. На даний час не існує цілісної картини досліджень, яка б давала уявлення про сумісне функціонування згаданих систем при використанні їх в ГЕК, що робить це питання важливим науковим і прикладним завданням, а проведені дослідження, без сумніву, є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертація виконана в ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника" та була складовою частиною науково-дослідницької роботи за темами: "Наноматеріали в новітніх пристроях генерування і накопичення електричної енергії" (№ 0107U001381), "Розробка методик отримання та дослідження фізико-хімічних властивостей електродних матеріалів для гібридних суперконденсаторів" (№ 0110U006280); "Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних матеріалів на основі оксидів заліза" (№ 0112U001659), "Фізико-хімічні процеси в псевдоємнісних системах накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю" (№ 0112U001658), "Електродні матеріали на основі нанорозмірних залізовмісних сполук для електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної енергії" (№ 0114U001128), "Нанокомпозити мезопористий вуглець/сульфіди, оксиди та фториди металів в системах накопичення та генерації енергії" (№ 0115U002264), "Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецю та літійвмісної шпінелі" (№ 0116U003563), а також в рамках досліджень, пов'язаних з виконанням міжнародного проекту № 1709 згідно з угодою між ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника" та Українським науково-технологічним центром "Розробка лазерних і комбінованих інтеркаляційних методів для нанотехнологій низькорозмірних структур" та виконанням міжнародного проекту "Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії" CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є встановлення закономірностей функціонування гібридних електрохімічних систем

накопичення енергії, сформованих на основі синтезованих шпінелей та активованого вуглецевого матеріалу, отриманого шляхом карбонізації і активації спеціально вибраної рослинної сировини із відповідною внутрішньою структурою.

Для досягнення вказаної мети вирішувались наступні завдання:

– встановити взаємозв'язок між структурою вихідної сировини органічного походження та структурно-морфологічними і електропровідними властивостями активованих вуглецевих матеріалів, отриманих шляхом варіювання режимів термічної та хімічної активації;

 – з'ясувати вплив умов отримання вуглецевих матеріалів та їх морфологічних характеристик на енергоємнісні параметри електрохімічних систем, сформованих на їх основі;

 – розкрити механізми формування подвійного електричного шару на межі розділу електрод/електроліт при використанні електролітів різного йонного складу та отриманих карбонвмісних матеріалів залежно від внутрішньої структури вихідної сировини;

з'ясувати вплив умов синтезу на структурно-морфологічні та електричні властивості шпінелі складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0.0-0.5);

 отримати та проаналізувати вплив ступеня заміщення марганцю залізом на фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики шпінелі системи Li-Mn-Fe-O залежно від умов отримання;

 дослідити кінетику електрохімічних процесів накопичення заряду в гібридних системах шпінель/електроліт/вуглецевий матеріал, сформованих на основі синтезованих шпінелей та активованих вуглецевих матеріалів;

 виготовити макети гібридних електрохімічних конденсаторів на основі отриманих матеріалів, встановити оптимальні умови для сумісного функціонування їх компонент на експлуатаційні параметри.

**Об'єкт дослідження:** явища і механізми накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах конденсаторного типу активований вуглецевий матеріал / шпінель.

Предмет дослідження: структурно-морфологічні властивості електродних матеріалів, кінетика електрохімічних процесів В гібридних електрохімічних конденсаторах залежно від режимів отримання та термохімічної модифікації літійвмісних шпінелей і активованого вуглецевого матеріалу.

Методи дослідження. При виконанні роботи використано комплекс методів: взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих трансмісійна електронна мікроскопія, диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз, Х-променева дифрактометрія, малокутове Х-променеве розсіяння, йонна мас-спектрометрія, низькотемпературна адсорбційна вторинна порометрія, ІЧ-спектроскопія, імпедансна спектроскопія, гальваностатичне циклювання, циклічна вольтамперометрія, гальваностатичне переривчасте титрування. Для математичної обробки та інтерпретації експериментальних даних застосовувався ряд спеціалізованих програмних комплексів NovaWin, FullProf, ZView-2, FRA-2.

## Наукова новизна одержаних результатів

1. Запропоновано новий спосіб отримання вуглецевих матеріалів на основі сировини органічного походження різної внутрішньої структури з керованими морфологічними властивостями для їх застосовування в пристроях накопичення електричної енергії.

2. Запропоновано методику одночасної карбонізації та хімічної активації волокнистих і дрібнодисперсних органічних матеріалів з керованою під умови застосування морфологією отриманого вуглецевого матеріалу для електродів гібридних електрохімічних систем. Вказане поєднання процесів дозволяє отримати вуглецевий матеріал з питомою площею поверхні в інтервалі 750-2000 м<sup>2</sup>/г та сумарним об'ємом пор в інтервалі 0,9-1,75 см<sup>3</sup>/г. На основі отриманих матеріалів виготовлено макети симетричних конденсаторів та визначено вклад в загальну ємність ємності подвійного електричного шару та псевдоємності і розраховано їх числові значення.

3. Встановлено закономірності кінетики процесів, що відбуваються на межі розділу електрод/електроліт залежно від ступеня впровадження літію в літійвмісній шпінелі системи  $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$  (z = 0,0-0,5). З'ясовано вплив ступеня заміщення на ефективність процесів інтеркаляції/деінтеркаляції і, відповідно, на можливість накопичення енергії під час швидких окисновідновних реакцій.

4. Реалізована можливість застосування літійвмісних шпінелей складу  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  (z = 0.0-0.5) у якості активного матеріалу фарадеївського електрода гібридних електрохімічних конденсаторів в поєднанні з поляризованим електродом із вуглецевого матеріалу в водних та апротонних електролітах. Встановлено оптимальну молярність водного розчину  $Li_2SO_4$ , при якій дані системи володіють високими питомими енергетичними характеристиками в потенціальному вікні 0 - 1,8 В і характеризуються стабільністю електроліту.

5. Обґрунтована доцільність використання золь-гель методу для отримання однофазних матеріалів зі структурою шпінелі системи Li-Mn-Fe-O при застосуванні їх як електродних матеріалів. Встановлено характер зміни провідності від ступеня заміщення системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub>.

6. Вперше запропоновано використання отриманих залізозаміщених шпінелей, синтезованих при різних pH, як активного матеріалу фарадеївського електрода гібридних електрохімічних конденсаторів, та вивчено їх поведінку в різних літійвмісних водних електролітах. Визначені їх питомі ємнісні та енергетичні характеристики, з'ясовано вплив на них ступеня заміщення Fe.

7. Встановлені закономірності кінетики процесу входження йонів літію в структуру системи Li-Mn-Fe-O при використанні її в якості активного матеріалу анода в гібридних електрохімічних системах.

8. З'ясовано, що значення коефіцієнта дифузії літію в структуру системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> при z = 0,05 є стабільним при інтеркаляції літію до z = 0,2 та знаходиться в діапазоні  $10^{-9}-10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Показано, що значення

коефіцієнта дифузії не виходить за межі одного порядку при гальваностатичному переривчастому титруванні в інтервалі величин розрядного струму 1 С-20 С.

9. Вперше показано, що макети гібридних електрохімічних систем на основі залізозаміщеної літій-марганцевої шпінелі ефективно функціонують при струмах 20 С.

## Практичне значення одержаних результатів

1. Проведений аналіз впливу технологічних умов і режимів на морфологію вуглецевого матеріалу з сировини органічного походження, що дозволяє передбачити перспективи його використання в новітніх енергонакопичувальних пристроях завдяки контрольованості пористої структури при їх отриманні.

2. Встановлено вплив внутрішньої структури вихідної сировини на структурно-адсорбційні характеристики вуглецевих матеріалів та енергоємнісні характеристики симетричних і гібридних електрохімічних систем в різних електролітах. На основі отриманих вуглецевих матеріалів сформовані лабораторні макети гібридних електрохімічних конденсаторів.

3. Застосування літій-марганцевої шпінелі в якості активного матеріалу анода в макетах гібридних електрохімічних систем дозволило отримати наступні енергоємнісні характеристики: питома енергія ~ 23 Вт · год/кг та питома потужність ~ 38 Вт/кг для водних електролітів (U<sub>max</sub> = 1.8 В); питома ємність 16 – 21 мА · год/г для апротонних електролітів при густині струму 4 мА/см<sup>2</sup> (U<sub>max</sub> = 2.6 В).

4. Встановлені оптимальні співвідношення між ступенем заміщення заліза для систем Li-Mn-Fe-O, температурою та pH середовища синтезу, що забезпечує значення питомої електропровідності на рівні 10<sup>-3</sup> См/м й дозволяє використовувати їх в якості активного матеріалу електрода для гібридних електрохімічних систем, що працюють в умовах високих струмів ~ 20 С.

5. Виготовлені макети гібридних електрохімічних конденсаторів на основі отриманих вуглецевих матеріалів з сировини органічного походження

різної внутрішньої структури та синтезованих літій-марганцевих і залізозаміщених шпінелей, визначено їх питомі енергетичні характеристики, які дають підставу стверджувати про доцільність використання синтезованих матеріалів для електродів новітніх пристроїв відновлювальної енергетики та енергозберігання.

Результати дисертаційного дослідження можуть бути використані як в науково-дослідних установах НАН України, так і при підготовці фахівців фізичних та матеріалознавчих спеціальностей при викладанні спецкурсів циклу "Матеріалознавство", "Методи отримання наноматеріалів", "Фізика і технологія наноматеріалів", "Адсорбція і пориста структура твердих тіл", а також у вузькоспеціалізованих медико-біологічних дослідженнях.

Особистий внесок здобувача у наукових публікаціях зі співавторами постановці наукових задач, плануванні проведенні полягає В та експериментальних досліджень, інтерпретації отриманих результатів та участі у написанні публікацій [1-55]; отриманні та термохімічній активації дослідних зразків ВМ [1, 6, 9 11, 13, 14, 18-21, 23-31, 33-35, 37, 38, 40, 44, 47-49, 51-55]; дослідженні морфології поверхні [1-3, 6-9, 11-13, 15, 17-21, 23, 24, 29-33, 35, 36, 38, 43, 45-49]; проведенні термогравіметричного та диференціальнотермічного аналізів [33, 35]; участі в синтезі шпінельних матеріалів [2, 5, 14, 22, 24, 31, 34, 39, 41, 44, 50-52]; аналізі та інтерпретації експериментальних даних, отриманих методом Х-променевої дифрактометрії [2, 4, 14, 22, 31, 39, 50]; дослідженні електропровідних [4, 5, 32] та електрохімічних [2, 4-6, 11, 14, 16, 21, 24, 25, 28-31, 41, 48, 49] властивостей матеріалів; проведенні імпедансних досліджень та інтерпретації отриманих результатів [6, 15, 25, 27, 28, 39]; дослідженні експлуатаційних характеристик пристроїв накопичення електричної енергії [6, 10, 13, 14, 22, 24, 25, 29-30, 34, 36, 40, 42, 44, 48, 49, 51-54]; участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [1-55]. У роботах, написаних у співавторстві, автору належать результати, викладені в дисертації. Обговорення та кінцевий аналіз одержаних результатів здійснено

спільно з науковим консультантом чл.-кор. НАН України проф. Б.К. Остафійчуком та д.ф.-м.н., проф. І.М. Будзуляком.

Апробація результатів дисертації. Представлені в дисертації результати доповідалися та обговорювалися на: International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering: OMEE (Lviv, Ukraine, 2014, 2017); XI Международної конференции "Мессбауэровская спектроскопия и ee применение" (Екатеринбург, Россия, 2009.); XII – XIV, XVII Міжнародних конференціях "Фізики і технології тонких плівок та наносистем" (Івано-Франківськ, Україна, 2009, 2011, 2013, 2019); 8-th international conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2010); "Ukrainian-German Symposiums on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Beregove, the Crimea, Ukraine, 2010); II Международной научной конференции "Наноструктурные материалы": Беларусь-Россия-Украина: HAHO-2010 (Киев, Украина, 2010); III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Москва, Международной конференции "Фундаментальные Россия. 2012); XII проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Краснодар, Россия, 2012); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю "Хімія, фізика та технологія поверхні" (Київ, Україна, 2012, 2013); IV Международной научной конференции "Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013" (Киев, Украина, 2013); International Conference "Modern Problems of Surface Chemistry" (Kyiv, Ukraine, 2014); International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials. NANO-2014" (Yaremche-Lviv, Ukraine); Науково-технічна конференція "Фізика, Електроніка, Електротехніка" (Суми, Україна, 2015); Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції з міжнародною участю "Нанотехнології у фармації та медицині" (Харків, Україна, 2018); X-th International scientific and practical conference "Electronics and information tehnologies: Elite 2018" (Lviv, Ukraine, 2018); об'єднаних наукових семінарах

кафедр матеріалознавства і новітніх технологій, фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника".

Публікації. Результати дисертації висвітлено в 55 наукових працях: 28 статтях у фахових наукових журналах [1-28], зокрема 12 з них опубліковано у журналах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science [1-12], 6 – у наукових періодичних виданнях України [29-34], 1 патент на корисну модель [35] та 20 матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій [36-55].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 329 сторінках, містить 184 рисунки і 55 таблиць. Бібліографічний список включає 298 літературних джерел.

#### **РОЗДІЛ 1**

# МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ НАКОПИЧУВАЧІВ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

# 1.1 Принцип дії та перспективи використання електрохімічних систем накопичення заряду

Електрохімічні конденсатори (чи суперконденсатори (СК)) – загальна назва конденсаторів, які включають в себе конденсатори з подвійним електричним шаром, в яких заряд накопичується на межі розділу електрод/електроліт, та псевдоконденсатори, принцип роботи яких полягає у накопиченні заряду за рахунок швидких поверхневих окисно-відновних реакцій. Енергозберігаючі потужності суперконденсаторів є на кілька порядків вищі, ніж у звичайних діелектричних конденсаторів, але нижчі ніж у вторинних батарей. Вони зазвичай мають високу густину потужності, довгу циклічну стабільність і високу безпеку, тому можуть розглядатися як альтернатива або доповнення до акумуляторних батарей у застосуваннях, що вимагають високої потужності або швидкого накопичення енергії. Механізм накопичення заряду для інтеркалятивної псевдоємнісної поведінки запонює розрив між поведінкою батареї та звичайною псевдоємнісною поведінкою.

У 1879 році Г. Гельмгольц [1] відкрив раніше невідоме явище – виникнення електричних зарядів на поверхні матеріалів з різним типом провідності при їх контакті. Дане явище має фундаментальний характер, слугуючи встановленню рівноважного стану в системі, яка складається з матеріалів з йонною та електронною провідністю шляхом перененсеня заряду в міжмолекулярному просторі.

Електричний шар Гельмгольца – це область локалізації зарядів, які розташовані на відстані 1-5 Å один від одного (рис. 1.1) та допускають навантаження зовнішніми джерелами зарядів, однак, лімітовані напругою розкладання електроліту (матеріалу з йонною провідністю).



Рисунок 1.1 – Модель подвійного електричного шару [1]:

- а) структура межі метал-розчин електроліту;
- б) залежність потенціалу від відстані до електроду;
- 1 шар адсорбованих молекул розчинника;
- 2 дифузійний шар (розчин електроліту)

Оскільки електричні шари Гельмгольца утворюються при контакті різнофазних середовищ, очевидно, що однією з використовуваних речовин може бути високодисперсний твердотільний матеріал. Тобто, можна отримати високі значення контактної площі поверхні, а, відповідно, і площі поверхні ПЕШ.

Таким чином, якщо електричні шари Гельмгольца інтерпретувати як "обкладки плоского конденсатора", можна отримати конденсатор з унікальними властивостями накопичення енергії або СК.

Смність плоского конденсатора С [Ф] визначається виразом  $C = \varepsilon \varepsilon_0 S/d$ , де  $\varepsilon$  [Ф/м] – відносна діелектрична стала середовища,  $\varepsilon = 0,99-3,35$  Ф/м;  $\varepsilon_0$ [Ф/м] – діелектрична стала в вакуумі,  $\varepsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12}$  Ф/м, d [м] – відстань між електричними шарами, відповідає дебаєвській довжині вільного пробігу електронів і складає  $d = (1-5) \cdot 10^{-10}$  м, S [м<sup>2</sup>] – площа поверхні подвійного електричного шару, граничне теоретичне значення якого становить  $S_{\Pi E I I} = 2600$  м<sup>2</sup> на грам пористого матеріалу [2]. Отже, СК можуть мати наступні характеристики: питому ємності до 260Ф/г, внутрішній опір до 10<sup>-4</sup> Ом, густину енергії близько 50 Дж/см<sup>3</sup>, час заряду і розряду в діапазоні 25 мс-5 с, низький струм витоку, а також зберігання заряду впродовж тривалого часу [3]. Ці параметри віднесли суперконденсатори в окрему групу накопичувачів електричної енергії, які знаходиться між звичайними конденсаторами та акумуляторами на діаграмі Рагона (рис. 1.2).



На шляху реалізації ідеї використання ПЕШ як технічного пристрою – СК – виникла досить складна проблема струмовідводу з обох електричних шарів. Якщо струмовідвід з одного з контактуючих матеріалів – активованого вуглецю (AB) організувати порівняно просто – використанням металевих колекторів струму, що мають близьку до вугілля електропровідність, то струмовідвід з електричного шару, що утворюється в електроліті, досить проблематичний, оскільки практично неможливо підібрати матеріал струмовідводу, який має таку ж провідність, як електроліт. В іншому випадку, на межі розділу електроліт/струмовідвід формується ще один подвійний електричний шар або, інакше кажучи, ще один конденсатор, параметри якого нівелюють всі переваги СК.

При вирішенні цієї проблеми в СК взагалі не використовується струмовідвід з електроліту. Для цього застосовують систему, що складається з двох контактуючих матеріалів, які розділених йонопровідним сепаратором. У цій системі (рис. 1.3) утворюються два послідовно з'єднаних конденсатори. Одна з обкладок кожного конденсатора відповідає подвійному електричному шару, що утворюється в рідині, проте з технічної точки зору вона є віртуальною, а струмовідвід відбувається з електричних шарів, які формуються в пористому електроді. Різнополярність електродів в системі з двох конденсаторів утворюється за рахунок йонопровідного сепаратора.



Рисунок 1.3 – Принципова схема суперконденсатора [5]

Таким чином, технічна реалізація СК є елементарною коміркою, що складається з двох послідовно з'єднаних конденсаторів, причому дане з'єднання відбувається за рахунок електроліту, а заряд знімається з вуглецевого матеріалу. Послідовне з'єднання конденсаторів реалізується шляхом використання електроліту розділеного сепаратором. Саме тому допустима робоча напруга СК дорівнює напрузі розкладання електроліту, а не робочій напрузі ПЕШ, що відповідало б послідовному з'єднанню двох суперконденсаторів [5].

Ємність акумуляторних батарей залежить в основному від інтеркаляції/ деінтеркаляції катіонів (H<sup>+</sup> або Li<sup>+</sup>) в кристалічну структуру електродних матеріалів у поєднанні з окисно-відновними реакціями іонів металів в кристалічній структурі (рис. 1.4, (a)). Наприклад, у процесі зарядки водної Ni-МН батареї, протон (H<sup>+</sup>) витягується (тобто деінтеркалюється) з кристалічної структури катода Ni(OH)<sub>2</sub> для утворення NiOOH. При процесі розряду протон вставляється (інтеркалюється) в кристалічну структуру, утворюючи Ni(OH)<sub>2</sub> [6]. Очевидно, що заряд/розряд проходить в поєднанні з окисленням іонів отриманням/втратою електрона (рис. 1.4, (а)). Аналогічно  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ та заряд/розряд звичайної літій-іонної батареї залежать від інтеркаляції/ деінтеркаляції Li<sup>+</sup> [7, 8, 9]. Наприклад, для зарядки LiCoO<sub>2</sub>-графітової батареї, Li<sup>+</sup> деінтеркалюється з кристалічної ґратки катода LiCoO<sub>2</sub>, утворюючи CoO<sub>2</sub>. Його розряд є зворотнім процесом до заряду. Як показано на рис. 1.4, (а), збереження заряду для акумулятора контролюється за допомогою дифузії катіонів в кристалічну структуру. Слід зазначити, що механізми, задіяні в усіх акумуляторних батареях, включають також «фазові перетворення» та/або реакції легування, крім згаданої вище реакції інтеркаляції. На рис. 1.4 показана тільки реакція інтеркаляції в літій-іонній батареї (або Ni-MH акумуляторі), щоб уточнити, що механізм збереження заряду СК відрізняється від механізму збереження заряду акумулятора.

Ємність СК в основному виникає внаслідок поверхневих реакцій на електродних матеріалах, включаючи електрохімічну адсорбцію/десорбцію катіонів і аніонів на межі розділу електрод/електроліт (тобто, ємнісну поведінку, рис. 1.4, (б)), і поверхневі фарадеївські окисно-відновні реакції (тобто псевдоємнісну поведінку, рис. 1.4, (б)). Відповідно, СК можна класифікувати електрохімічні конденсатори ПЕШ як: 3 та псевдоконденсатори. В останні роки ВМ широко використовувався як електродний матеріал для ЕК з ПЕШ. Перехідні оксиди металів або провідні полімери проявляють типову псевдоємнісну поведінку і характеризуюься набагато вищою питомою ємністю, ніж вуглецеві матеріали для ЕК з ПЕШ [5, 10, 11, 12].


Рисунок 1.4 – Схема різних механізмів збереження заряду [6]: (a) механізм збереження заряду акумулятора; (б) механізм збереження заряду СК; (в) механізм накопичення інтеркаляційної псевдоємності

Як згадувалося вище, і акумулятори, і псевдоконденсатори зберігають заряд завдяки редокс реакції іонів металів в активних електродних матеріалах. Різниця в тому, що перші є обмежені дифузією катіонів в кристалічній структурі активного матеріалу, в той час як в останніх не контролюються процеси дифузії. Циклічна вольтамперометрія є ефективним інструментом щоб прояснити цю кінетичну різницю. Теоретично, вольтамперометрія активного електродного матеріалу при різних швидкостях розгортки може бути узагальнена відповідно до рівняння [13, 14]:

$$i = av^b, \tag{1.1}$$

в якому вимірюваний струм (*i*) при фіксованій напрузі відповідає силовому закону, пов'язаному з швидкістю сканування потенціалу (v). Інтеркаляція для батареї контролюється дифузією катіонів в кристалічну структуру електродних матеріалів, а відповідну вольтамперометрію можна підсумувати так [14]:

$$i = nFAC^* D^{1/2} v^{1/2} (\frac{\alpha nF}{RT})^{1/2} \pi^{1/2} \chi^{(bt)}, \qquad (1.2)$$

де  $C^*$  – поверхнева концентрація електродного матеріалу, a – коефіцієнт перенесення, D – коефіцієнт хімічної дифузії, n – кількість електронів, що беруть участь в електродній реакції, A – площа поверхні електродного матеріалу, F – стала Фарадея, R – універсальна газова стала, T – температура і функція (*bt*) являє собою нормований струм. Відповідно, для акумуляторної поведінки, співвідношення між піковим струмом ( $i_p$ ) та швидкістю розгортки (v) може бути представлено  $i_p = av^{0.5}$  (b = 0.5). На відміну від акумуляторної поведінки, типова ємнісна поведінка або псевдоємнісна поведінка не регулюється дифузією, і, таким чином, струм (i) повинен лінійно змінюватися зі швидкістю розгортки (b = 1) відповідно до [13, 14]:

$$i = C_d A v, \tag{1.3}$$

де C<sub>d</sub> – ємність, а A – площа поверхні активних матеріалів [14].

У випадку псевдоємності, електродний потенціал пов'язаний з видом електроадсорбованої електроактивності і є безперервною логарифмічною функцією ступеня сорбції [5, 10, 11, 12]. Однак для більшості акумуляторних електродів їх потенціал визначається за енергією Гіббса чистих фаз, а також, як правило, їх композицією та/або концентрацією розчину [15, 16]. Таким чином, псевдоємнісний електрод в цілому відображає лінійну залежність заряду, накопиченого при потенціалі розряду в діапазоні робочого вікна потенціалів, але в якому накопичення заряду базується на механізмах переносу електронів, а не на накопиченні іонів в ПЕШ, як це має місце для активованих вуглеців. Збереження заряду для електроду акумуляторного типу, зазвичай, відбувається при певному потенціалі, і, таким чином, для акумуляторних електродів існують характерні плато кривих заряду/розряду. Ця різниця між псевдоємнісною та акумуляторною поведінками є більш очевидною при дослідженні матеріалів методом циклічної вольтамперометрії. Перша частина вольтаперограми являє собою потенціодинамічні криві, форма яких близька до прямокутної, що є характерним для ємнісного профілю

електродів з ВМ, тоді як друга частина відображає чіткі окисно-відновні піки на кривих циклічної вольтамперометрії.

Як механізму збереження інтеркаляційна новий тип заряду, псевдоємність залежить від інтеркаляції/деінтеркаляції катіонів (наприклад, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> i H<sup>+</sup>) в основній масі активних матеріалів, але не обмежується дифузією катіонів в кристалічній структурі активних матеріалів (рис. 1.4, с). У катіон-інтеркаляційній псевдоємності, переваги акумуляторів (тобто збереженням заряду в об'ємі матеріалу електрода) поєднано з перевагою СК (тобто збереженням заряду без контролю дифузії). Тому піковий струм (*i<sub>p</sub>*) для інтеркаляційної псевдоємноснісної поведінки також повинен змінюватися лінійно з швидкістю розгортки (b = 1 або  $i = C_d A v$ ). З іншого боку, для деяких електродних матеріалів лише частина ємності забезпечується інтеркаляційною псевдоємністю, однак інтеркаляційна псевдоємність сприяє значній частині загальної ємності. Для цих матеріалів співвідношення між піковим струмом (*i<sub>p</sub>*) та швидкістю сканування (*v*) також можна узагальнити за допомогою рівняння (1.1) (тобто  $i_p = av^b$ ), але значення степеня  $b \in \leq 1$ . Інакше кажучи, ці матеріали демонструють гібридний механізм заряду і їх відповідний струм (i) при фіксованому потенціалі (U) може бути описаний як комбінація двох окремих механізмів, а саме: ємнісного ефекту  $(k_l v)$  та контрольваної дифузії  $(k_2 v^{1/2})$  відповідно до:

$$i(v) = k_1 + k_2 v^{1/2}, (1.4)$$

де v – швидкість розгортки. Таким чином, визначивши  $k_1$  і  $k_2$ , можна виділити частку струму, що виникає внаслідок інтеркаляції катіона та ємністних процесів для конкретних потенців [13]. Слід також зазначити, що хоча кінетика (b) інтеркаляційної псевдоємнісної поведінки близька до ємнісної або звичайної псевдоємнісної поведінки, її електродний профіль такий же, як і для електроду акумуляторного типу, при якому збереження заряду відбувається в дуже вузькому потенціальному вікні.

Відповідно до різного складу електродних матеріалів, СК пристрої можна класифікувати таким чином: симетричний, асиметричний і гібридний

суперконденсатори. Проте існують непорозуміння, пов'язані з розпізнаванням асиметричного та гібридного СК.

#### Симетричні суперконденсатори.

Симетричні СК, як правило, складаються з двох однотипних електродів конденсаторного типу, включаючи активовані вуглецеві та псевдоємнісні матеріали. Більшість комерційних СК базуються на двох симетричних вуглецевих електродах в органічних електролітах, вікно напруги яких може досягати 2,7 В [17]. Робоча напруга водних електролітів обмежується розкладанням води і становить близько 1,23 В. Тому ключовим моментом у подальшому збільшенні густини енергії ЕК на основі водного електроліту є розширення вікна робочої напруги. У [18] було показано чудову здатність до циклювання при гальваностатичному заряд/розряді до 1,6 В для АВ/АВ симетричного конденсатора у  $0.5 \text{ M Na}_2 \text{SO}_4$  водному електроліті. Подальші дослідження показили, що напруга АВ/АВ симетричного конденсатора досягає 1,9 В в 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> водному електроліті [19]. АВ/АВ симетричний СК демонструє високу напругу комірки 2,0 В в 0,5М Na<sub>2</sub>SO4 водному електроліті [20]. Таке високе значення пояснюється високим надпотенціалом, який повязаний із механізмом збереження водню. Симетричний СК, в якому у якості активного метаріалу негативного електрода використовували RuO<sub>2</sub>, показав високі значення робочої напруги до 1,6 В у водному електроліті з високою густиною енергії та густиною потужності [21]. Така хороша продуктивність обумовлена високим надпотенціалом RuO<sub>2</sub> для виділення водню та/або кисню. Тому однією з корисних стратегій для розширення вікна напруги є вибір електродних матеріалів, які мають високі надпотенціали для виділення водню та/або кисню. Симетричні СК на основі ВМ та відновленого оксиду графіту [22], показують чудову здатність до заряду/розряду з максимальною робочою напругою 1,8 та 1,6 В, відповідно. Хоча, в симетричних СК і використовуються ті ж самі наноматеріали, як для позитивного так і для негативного електрода, маси двох електродів можуть

відрізняються залежно від типу іонів електроліту, що поглинаються на позитивному та негативному електродах під час процесу заряду/розряду.

Асиметричні суперконденсатори.

Асиметричні СК складаються з двох різних (за використанням активного матеріалу) електродів конденсаторного типу. Активним матеріалом одого з електродів є, зазвичай, вуглецевий матеріал, що працює за рахунок формування ПЕШ, іншого – псевдоємнісний матеріал. АВ//МпО<sub>2</sub> – це один з перспективних асиметричних СК та широко вивчається як електрохімічна система для накопичення і збереження енергії. Наприклад, асиметричний СК  $AB//MnO_2$ , досліджений у 0,65 M водному електроліті  $K_2SO_4$ , має здатність до оборотнього циклювання між 0 та 1,5 В з незначним виділенням газу [23]. Отримане значення густини енергії від 10 Вт. год/кг, а густина потужності досягає 3600 Вт/кг. У [24] повідомляється, що асиметрична електрохімічна система  $AB/K_2SO_4/MnO_2$  може бути циклічно обертньою від 0 до 1,8 В, з густиною енергії 17 Вт год/кг і густиною потужності 2 кВт/кг. Асиметричний СК AB/MnO<sub>2</sub> у водному 5M LiNO<sub>3</sub> електроліті подолав основне обмеження водних електролітів шляхом розширення їх вікна робочої напруги за межі термодинамічнго ліміту 1,2 В до робочих напруг, що наближаються до ~2 В, яка забезпечує високі густину енергії та потужність електрохімічної системи [25]. Асиметричний СК, запропонований у [26], активним матеріалом позитивного електрода є легований натрієм MnO<sub>2</sub> та AB в якості негативного електрода, показав максимальну напругу комірки, яка досягає 2,4 В. Крім того, також широко вивчалися асиметричні СК на основі композиту V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/вуглецеві волокна [27], ієрархічного NiMoO<sub>4</sub> і АВ [28], графенова піна/вуглецеві нанотрубки (BHT), BHT/MnO<sub>2</sub> і графен/BHT/поліпірролу [29]. У [30] розглянуто останні досягнення в розробці і дослідженні водних асиметричних і гібридних СК.

#### Гібридні суперконденсатори.

Гібридні СК, як правило, складаються з електрода конденсаторного типу та електрода акумуляторного типу [31, 32, 33, 34]. Багато робіт присвячено

дослідженню гібридних електрохімічних систем, таких як  $AB//PbO_2$ ,  $AB//Ni(OH)_2$ ,  $AB//Li_4Ti_5O_{12}$ ,  $AB//графіт та AB//LiMn_2O_4$  у водних і неводних електролітах. Згідно [15], Ni- або Со-вмісні електродні матеріали слід розглядати як псевдоємнісні матеріали, а не електроди акумуляторного типу. Тому комірки  $AB//Co_3O_4$  [35] та AB//NiO [36] класифікуються як гібридні СК і широко вивчаються.

Серед різних гібридних СК, АВ//РвО2 є одним з найкращих варіантів через високу робочу напругу (близько 2 В у водному електроліті) та низьку вартість AB, PbO<sub>2</sub> та сірчаної кислоти. Гібридний СК AB//PbO<sub>2</sub> в 5,3М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> може досягати питому ємність 71,5 Ф/г при густині струму розряду 200 мА/г і питому енергію 32,2 Вт·год/кг в діапазоні потенціалів 0,8-1,8 В. Незважаючи на багато переваг цього водного гібридного пристрою, обмежені здатність до обмежує потужність РЬО2-позитивного електрода цикльованості i електрохімічну продуктивність гібридної комірки. Для подолання цих двох обмежень позитивного електрода, було запропоновано обєднати два підходи до зміни електролітів та наноструктури PbO<sub>2</sub> [37]. Для нових гібридних СК було застосовано негативний АВ електрод, тонку плівку PbO<sub>2</sub> і масив нановолокон як позитивний електрод у електроліті, виготовленому з солей свинцю, розчинених в метансульфоновій кислоті. Цей тип гібридної системи демонструє питому ємність 34  $\Phi/\Gamma$  та питому густину енергії 29 Вт·год/кг, і не має жодних ознак деградації протягом більше 5000 циклів.

Для гібридного СК на основі Ni(OH)<sub>2</sub> та AB, з водним електролітом КОН, позитивний електродний матеріал Ni(OH)<sub>2</sub> під час процесу заряду перетворюється в NiOOH відповідно до наступної реакції:

$$Ni(OH)_2 \rightarrow NiOOH + H^+ + e^-$$
 (1.5)

Процес розряду є зворотним до рівняння (1.5). Відповідно, питома енергія конденсатора критично залежить від питомої енергії вуглецевого матеріалу та робочої напруги комірки. Проте, питома потужність залежить від швидкості заряд/розряду акумуляторного електрода. Очевидно, що швидкість перезаряду матеріалу Ni(OH)<sub>2</sub> асоціюється з дифузією протонів в структурі

Ni(OH)<sub>2</sub>. Для отримання високих швидкостей зміни потенціалу необхідний нанорозмірний Ni(OH)<sub>2</sub> матеріал. Гібридний СК на основі композиту Ni(OH)<sub>2</sub>/AB, як активного матеріалу позитивного електрода, та AB, як активного матеріалу негативного електрода, характеризується питомою ємністю 540 Ф/г та питомою густиною енергії 25 Вт·год/кг [38]. У [39] представлено розробку гібридного СК на основі вуглецевого негативного Ni(OH)<sub>2</sub>/BHT композиту (рівномірно розподілений електрода та нанорозмірний Ni(OH)<sub>2</sub> був нанесений на поверхню ВНТ) як позитивного електрода. Композит забезпечує мінімальний шлях дифузії для протонів та більшу реакційну площу поверхні, а також зменшення опору електродів через високу електронну провідність ВНТ. Внаслідок цього зростає швидкість заряд/розряду та використовується прктично вся маса матеріалу Ni(OH)<sub>2</sub>. Гібридна комірка демонструє питому енергію біля 32 Вт год/кг з питомою потужністю 1500 Вт/кг, в розрахунку на загальну маси активних електродних матеріалів. Виготовлений СК показує хорошу здатність до циклювання зі збереженням 90 % його початкової ємності протягом більше 2000 циклів.

Li-інтеркальована сполука  $Li_4Ti_5O_{12}$ , має відмінну літій-іонну реверсивну інтеркаляцію та не відбуваються структурні зміни під час циклу заряду/розряду. Шпінель  $Li_4Ti_5O_{12}$ характеризується як найбільш перспективний матеріал електродів для гібридних СК. Наприклад, у [40] для виготовлення гібридної комірки використали АВ, як матеріал для позитивного електрода, та наноструктурований Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> в якості негативного електрода. Така гібридна система демонструє похилий профіль напруги від 3 до 1,5 В, використання 90 % ємності при 10 С швидкості заряду/розряду і втрату 10-15 % потужності після 5000 циклів. Авторами [41] був сконструйований 500 Ф гібридний СК з використанням наноструктурного Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, в якості активного матеріалу негативного електрода, та позитивного на основі АВ. Даний пристрій має питому енергію 11 Вт год/кг і потужність 800 Вт/кг при 95 % ефективності. Нанорозмірний Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, синтезований методом розплавлення солі, використовувався як матеріал негативного електрода гібридного СК

системи Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/AB, що показав набагато кращу здатність до швидкого розряду [42]. Навіть при швидкості розряду 100 С гібридна комірка зберігає 60 % ємності у порівнянні з 3 С розрядною швидкістю. Робоча напруга такої гібридної системи менша ніж 2,8 В, що призводить до збільшення часу використання позитивного електроду. Якщо працювати при напрузі вище вказаної напруги, на електроді відбувається виділення газу. Тому, у [43] досліджували можливість досягнення стабільної роботи при 3 В для гібридного СК Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/AB, шляхом балансування ємностей двох електродів на основі їхніх напругових профілів при різних робочих напругах.

Гібридний СК на основі графіту і АВ у якості негативного та позитивного електродних матеріалів, відповідно, у органічному електроліті досліджувався у [44] (рис. 1.5). У оптимізованому гібридному конденсаторі потенціал позитивного електроду коливається від 1,5 до 5 В у порівнянні з Li/Li<sup>+</sup>, що поширюється на все вікно стабільності AB в органічному електроліті, тоді як потенціал негативного електрода залишається практично постійним в околі 0,1 В відносно Li/Li<sup>+</sup>. В результаті, гібридна комірка демонструє високу питому енергію 103,8 Вт·год/кг. У [45] представлено мікрогібридний СК, що містить позитивний електрод з АВ та негативний графітовий електрод в 1M LiPF<sub>6</sub> електроліті, використовуючи технологію виготовлення мікроелектромеханічних систем. Прототип гібридного СК з електродами товщиною 100 мкм демонструє ємність 180 мкА·год/см<sup>2</sup> і густину енергії близько 1750 мДж/см<sup>2</sup> при густині струму заряду/розряду 0,5 мА/см<sup>2</sup>. Зокрема, графіт також є придатним позитивним електродом для високоенергетичних ЕК. Тому, автори [46] представили новий конденсатор з високою густиною енергії, в якому активним матеріалом позитивного електроду був використаний графітовий електрод, а АВ використовувався як негативний електрод в органічному електроліті, що забезпечував високу робочу напругу до 3,5 В. Потенціал графітового позитивного електрода може досягати напруги близько 4,78 В відносно Li. Механізм збереження заряду на позитивному графітовому електроді передбачав залучення аніонів до міжшарових просторів між графітовими шарами.



Рисунок 1.5 – Гальваностатичний заряд/розряд електродів і комірки гібридного СК (пунктирна лінія) при густині струму 1 С, де АВ використовується як позитивний електрод, а графіт як негативний електрод [44]

Шпінель LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> вважається перспективним позитивним електродним матеріалом для гібридних СК завдяки своїй високій здатності до швидкого заряду/розряду. Авторами [47] було розроблено новий гібридний СК з використанням AB, як негативного електрода, та літій-іонно-інтеркальованої сполуки LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, як позитивного електрода, у нейтральному водному електроліті Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Іони Li деінтеркалюються з структури шпінелі в процесі заряду і одночасно адсорбуються на поверхні AB електродів. Зворотний процес відбувається під час розряду. Ця водна гібридна система має похилий профіль напруги від 0,8 до 1,8 В і питому енергію приблизно 35 Вт·год/кг. Згодом досліджувалася швидкісні зарядно/розрядні можливості гібридного СК на основі позитивного LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> електрода та вуглецевого негативного електрода [48]. Дослідження показали, що вклад AB практично не впливає на швидкість розряду. Гібридна комірка демонструє "подібну до батареї"

поведінку при низькій швидкості розряду і "конденсаторну" поведінку при високих швидкостях розряду. Питому ємність гібридної комірки забезпечує AB електрод при низьких розрядних швидкостях та електрод LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при високих швидкостях розряду. У роботі [49] досліджували гібридну систему LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AB у органічному електроліті та проаналізували вплив літій-дифлуор (оксалат) борату (LiDFOB) як електролітичної добавки на електрохімічну продуктивність такої системи. Було продемонстровано, що добавка LiDFOB в електроліті дозволяє ефективно зменшити опір перенесення заряду в гібридному СК і затримати фазовий перехід LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> під час повторних циклів заряду/розряду.

В останні роки було досліджено велику кількість електрохімічних систем, а деякі з них були комерціалізовані (табл. 1.1).

Технологічний тип	Суперконденсатор	Робоча напруга (В)	Питома енергія (Вт·год/кг)	Питома потужність (Вт/кг)
ПЕШ	AB//AB	2,5-3	5-7	1000-5000
Гібрид	Твердий вуглець//АВ	2,2-3,8	10-30	1000-
	AB//LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5-1,8	5-10	10000
	Ni(OH) <sub>2</sub> //AB	0,5-1,7	2-10	100-1000
	AB// PbO <sub>2</sub>	0-2	10-30	80-2000
	AB// Li <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	2-3	5-20	50-1000
	Графіт//АВ	2-3,5	5-15	100-1000
				100-3000

Таблиця 1.1 – Технологічні підходи для розробки комерційних суперконденсаторів

Можливості застосування СК у різних областях представлені у [5, 50]. В останні часи ЕК найчастіше застосовуються в електромобілях працюючи в парі з паливними елементами чи літій-іонними елементами. В окремих випадках для підвищення потужності ЕК використовуються самостійно.

1.2 Структурні та морфологічні характеристики електродних матеріалів гібридних електрохімічних систем

# 1.2.1 Вуглецеві матеріали як електроди ємнісного акумулювання енергії

Відомо, що вуглецевий матеріал є типовим перспективним електродним матеріалом для ЕК з ПЕШ, завдяки його поширеності, легкій обробці, нетоксичності, високій питомій площі поверхні, добрій електронній провідності, високій хімічній стабільності і широкму діапазону робочих температур [51]. Останнім часом, різні вуглецеві матеріали, у тому числі активований вуглець, ВНТ, пористий вуглець та графен широко застосовуються як електродні матеріали для ЕК з ПЕШ [52, 53]. Останні розробки в основному зосереджені на оптимізації пористої структури, контролю морфології та модифікації поверхні вуглецевих матеріалів.

Як згадувалося вище, зазвичай матеріали електродів для ЕК з ПЕШ є пористі активовані вуглеці з великою питомою площею поверхні, більше 2000 м<sup>2</sup>/г, які володіють ємностями 200  $\Phi$ /г у водному і 100  $\Phi$ /г органічному електролітах, відповідно. Здатність накопичення заряду вуглецевими матеріалами на межі розділу електрод/електроліт збільшується з ростом їх питомої поверхні [54]. Проте, питома ємність не завжди лінійно збільшується з ростом питомої поверхні, оскільки окрім цього, матеріал повинен володіти й певним, індивідуальним для використовуваного електроліту, відношенням між мікро-, макро- та, так званими, порами зв'язку. Невеликий розмір мікропор, зазвичай, недоступний або малодоступний для іонів електроліту, переміщення яких у каналах пори може суттєво сповільнюватися, а тому енергія та густина енергії ЕК з ПЕШ буде обмежена, особливо для органічних систем [55]. Дослідниками [56] була розроблена методика отримання різновиду вуглецевого матеріалу з вузьким розподілом пор, в діапазоні мезопор (2-50 нм), і однорідним з'єднання пор, тобто упорядковані мезопористі вуглеці (УМВ). На думку розробників, ними були подолалані

недоліки звичайних активованих вуглеців, які демонструють набагато кращі електрохімічні показники, особливо при великих густинах струму, оскільки упорядковані мезопористі канали і їх взаємозв'язок сприяє проникненню та транспортуванню іонів органічних електролітів. Наприклад, зразок СМК-3, підготовлений допомогою твердо-фазного володіє за методу, волоконоподібною впорядкованою структурою з діаметром пор 3,90 нм та питомою площею поверхні 900 м<sup>2</sup>/г. При використанні його в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів, СМК-3 забезпечує питому ємність 90  $\Phi/\Gamma$  в органічних електролітах [56, 57]. Використання різних УМВ, які були розроблені та використані в якості електродних матеріалів для ЕК з ПЕШ [56, 57, 58, 59, 60], було описано у [61].

Проте, УМВ мають обмежену смність саме через велику кількість мезопор та порівняно низьку площу поверхні, приблизно 1000 м<sup>2</sup>/г. Тому, як було сказано вище, співвідношення розміру пор також відіграє значну роль у підвищенні ємності вуглецевих матеріалів. Автори [62] стверджують, що високі ємності можна отримати, коли розмір робочих пор відповідає радіусу іонів електроліту. У [63] представлено аномальне збільшення ємності для карбідних вуглеців, у яких розміри пор <1 нм. Високі значення ємності автори пов'язують із збереження заряду в порах, менших за діаметр сольватованих іонів електроліту (<1 нм) (рис. 1.6). Мікропори (<1 нм) карбідних вуглеців можуть збільшити питому ємність, а рівномірні мезопори упорядкованого мезопористого вуглецю можуть призвести до високопродуктивної ємності. З огляду на обидва з цих чинників, авторами [55], було розроблено тип упорядкованого ієрархічного мезопористого/мікропористого вуглецю шляхом хлорування карбідів з приготовленого мезопористого нанокристалічного композиту титану карбіду/вуглецю. Отримані упорядковані ієрархічні вуглеці мають 2D гексагональну мезоструктуру (*рбт*), включаючи вузький розподіл розміру мезопор на рівні 3,0 нм та мікропори (0,69 та 1,25 нм) на стінках мезопор. Як показано на рис. 1.7, а, упорядковані мезопористі канали сприяють поглинанню та утриманню електроліту, забезпечуючи більш



Рисунок 1.6 – (А) Питома ємність ВМ в залежності від середнього розміру пор. Поведінка сольватованих іонів у порах з розміром останніх:

(B) більше 2 нм, (C) від 1 до 2 нм та (D) менше 1 нм [63]

сприятливий шлях для електроліту. Також, внаслідок кореневидної структури пор, збільшується питома поверхня вуглецевого матеріалу, що може забезпечити краще збереження заряду. Ця унікальна упорядкована ієрархічна пориста структура дозволяє забезпечити високу ємність 146 Ф/г в органічних електролітах, зберігаючи ідеальні прямокутні форми кривих циклічної вольтамперометрії та високу питому ємність, навіть при великих швидкості сканування 200 мВ/с (рис. 1.7, б) [55].

Відповідно до [64], використовуючи резол, як матрицю, і прекурсор КОН, як активуючий агент, отримали ієрархічний пористий вуглець, який характерезується високою питомою площею поверхні (до 2700 м<sup>2</sup>/г) та певним співвідношенням мікро- та мезопор. Отриманий таким чином матеріал демонструє низький внутрішній опір, високу питому ємність (307 Ф/г), відмінну швидкість роботи та виняткову стійкість до циклювання у 6 М КОН в якості електроду для СК. Авторами [65] була створена ієрархічна



Рисунок 1.7 – (а) Схема пористої структури та процесу електрохімічної реакції упорядкованого ієрархічного мезопористого/мікропористого вуглецю і (б) його потенціодинамічні криві при різних швидкості сканування [55]

мікропориста/мезопориста структура пористого вуглецевого наношару, отриманого шляхом карбонізації глюконату натрію, що забезпечує високу рухливість іонів електроліту по всій матриці, забезпечуючи високу ємнісну продуктивність. Тому, навіть при надто високих питомих струмах розряду 150 А/г в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 120 А/г в 1 М TEABF<sub>4</sub>/AN, ієрархічні наношари мають питомі ємності до 140  $\Phi$ /г і 100  $\Phi$ /г, відповідно.

В дослідженнях В.Е. Сопway, вуглеці, які використовуються в якості електродних матеріалів для ЕК з ПЕШ, повинні володіти трьома властивостями: високою питомою площею поверхні, що перевищує 1000 м<sup>2</sup>/г, доброю провідністю всередині та між частинками, а також доступністю електролітів до внутрішньопорового простору вуглецевого матеріалу. Як зазначалося вище, ієрархічна пориста структура може покращити роботу СК завдяки наступним двом чинникам: 1) великій кількості мікро- та мезопор, які забезпечують велику доступну поверхню, що призводить до великої ємності та високої густини енергії; 2) взаємозв'язку між мезо- та макропорами, що полегшить переміщення іонів електроліту у внутрішньопоровий простір вуглецевих матеріалів та забезпечить високу продуктивність й високу густину потужності. Згідно з другою властивістю, запропонованою автором, морфологію матеріалу та композити також слід розглядати в процесі вибору суперконденсаторних електродних матеріалів [11].

Завдяки високій електропровідності та хімічній стійкості вуглецеві нанотрубки, як стверджують літературні джерела [66], також розглядаються як перспективний електродний матеріал для СК. Однак, низька площа поверхні ВНТ обмежує ємність пристроїв, в яких вони використовуються, величиною близько 30 Ф/г в органічних електролітах [67]. Для збільшення площі поверхні ВНТ використовувались різні підходи. Так, наприклад, авторами [68] було здійснено обробку матеріалу кислотами/основами та шляхом підготовки ВНТ з високою густиною. Отримані ВНТ володіють високою площею поверхні 1000 м<sup>2</sup>/г, а ємність досягає значення 80 Ф/г в органічних електролітах [68]. Типовим 2D матеріалом 3 високою електропровідністю є графен, як матеріал електродів для потужних ЕК з ПЕШ [69]. Наприклад, графенові нанолисти, вирощені на металевому колекторі струму, демонструють високі значення потужності, які навіть наближаються до звичайних діелектричних конденсаторів [70]. Як матеріал електродів для ЕК з ПЕШ, був досліджений пористий оксид графена, одержаний активацією КОН [71]. Авторами продемонстровано, що його ємність, розрахована за потенціодинамічними кривими, майже залишається сталою на рівні 160 Ф/г, при збільшенні частоти розгортки від 100 мВ/с до 500 мВ/с.

Ще одним важливим напрямком була розробка мезопористих вуглецевих матеріалыв різної морфології для покращення їх електронної провідності, у тому числі високоорієнтовані мезопористі вуглецеві нановолокна, мезопористі ВНТ, сферичні мезопористі вуглецеві матеріали та мезопористі вуглецеві нановолокна [59, 60, 72]. Високовпорядковані мезопористі вуглецеві нановолокна були отримані шляхом поєднання поверхнево-активних речовин обробленого органічного розолу з натуральною матрицею, в якому губкоподібна основа використовуються як твердий шаблон для отримання нановолокон (рис. 1.8) [51]. Вони характеризуються питомою ємністю до 152 Ф/г, високою швидкодією та оборотньою цикльованістю. Крім того, деякі дослідники використовували їх для нанесення пористого вуглецю на високо електропровідний матеріал-підкладку, наприклад, ВНТ і графен, щоб покращити його ємнісний профіль. Авторами [73] був синтезований СNT @ мезопористий вуглець з конфігурацією ядро-оболонката описано



Рисунок 1.8 – (а)–(с) SEM- та ТЕМ-зображення плоскої частини твердотільної матриці нановолокон, (d) потенціодинамічні криві отримані при різних швидкостях сканування [51]

отримання і дослідження ієрархічних пористих композитів з взаємозв'язаними макропористими графенними мережами, вкритими упорядкованим мезопористим вуглецем з розміром пор 9,6 нм. Вони також показали [74], що орієнтація мезопор (вертикально або горизонтально до поверхні композитів) може бути налаштована співвідношенням компонент, які надалі впливають на електрохімічну поведінка композитів. При використанні як електродного матеріалу для суперконденсаторів в 6 М КОН електроліті, упорядкований мезопористий вуглець / графен з вертикальними мезопорами демонструє питому ємність 197 Ф/г при густині струму 0,5 А/г.

Окрім високої питомої площі поверхні, відповідного розміру пор і електропровідності, функціоналізація поверхні є ще одним ефективним підходом для покращення ємнісної продуктивності вуглецевих матеріалів. Найбільш популярними гетероатомами, впровадженими в вуглецевий каркас, є азот, кисень, бор і сірка. Серед них, як електродний матеріал для СК, широко досліджувались азотмісні вуглецеві матеріали. Оскільки азотовмісні групи або можуть генерувати прискорювати окисно-відновні реакції, електронодонорну здатність і змочуваність електродів, вуглецеві матеріали, які містять азот, можуть значно покращити ємнісну продуктивність [75]. Також, було розроблено збагачені азотом мезопористі вуглецеві нановолокона, які мали високу питому поверхню 1030 м<sup>2</sup>/г, рівномірні мезопори (15,0 нм), і високий вміст азоту – 6,7 мас. %. Ці структурні властивості дають високу ємність 264 Ф/г у суперконденсаторах [76]. Подальшим збільшенням площі поверхні або модифікацією розміру пор, для збагачених азотом вуглецевих матеріалів, була досягнута ємність 325 Ф/г [77, 78]. У вуглецях атоми азоту звичайно можна класифікувати на три різних типи: азот піридинового типу, який є  $sp^2$  зв'язаний з двома атомами вуглецю, і віддає один р електрон до ароматичної системи; азот піролізного типу, який асоціюється з фенольною або карбонільною групою; а також атоми четвертинного типу, і пов'язані з трьома атомами вуглецю в центральному або зовнішньому положенні графенових шарів [79]. Групи 3 азотом, розташованими на краях графенових шарів, такі як азот піридинового типу і піролізного типу, вводять ефект псевдоємності, тоді азот ЯК азот четвертинного типу, що несе позитивні заряди, може сприяти передачі електрона через вуглець [80]. Крім того, кисень – ще один перспективний гетероатом, який широко досліджувався для зміни поверхні вуглецевих

матеріалів. Що стосується атомів кисню у вуглеці, то їх також можна розділити на три різних типи: С==О оксиген типу хінона, С-ОН фенольні групи та/або С-О-С ефірні групи і СООН хемосорбований кисень та/або вода. Відзначемо, що тільки оксиген типу хінона електрохімічно активний у кислих електролітах. Прикладом цього є отриманий авторами [81] ієрархічний пористий вуглець з великою кількістю функціональних груп, які утворилися за допомогою активації нітратною кислотою. Багаті киснем функціональні групи сприяють стабільній псевдоємності, тому згаданий зразок дає високу питому ємність (369 Ф/г в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Загалом, азот і кисень завжди впроваджуються у вуглецеві структури через їхній синергетичний ефект. Наприклад, у [82] повідомляється про отримання азотно- і кисневоієрархічного пористого вуглецевого волокна, яке має високу питому поверхню 2176 м<sup>2</sup>/г і забезпечує високу оборотну питому ємність 329  $\Phi$ /г при 0,1 А/г для двохелектродного суперконденсатора. Як зазначалося вище, наявність функціональних груп азоту та кисню на поверхні вуглецевих матеріалів може спонукати фарадеївські окисно-відновні реакції, які можна спостерігати на його потенціодинамічних кривих. Як показано на рис. 1.9, збільшення струму при потенціалах нижче 0,2 В на потенціодинамічних кривих N-легованого мезопористого вуглецю можна приписати фарадеївським реакціям для піридинового і пірролізного типу азоту, тоді, як окисно-відновні піки при 0,2 В і 0,4 В на потенціодинамічних кривих, можна віднести до псевдоємності хінонового типу оксигену.

Ще одним з перспективних для дослідження використання у якості електродів конденсаторів є матеріал біомаси, оскільки не потребує жодних хімічних агентів і для якого необхідний лише процес карбонізації. Крім того, джерела біомаси є надзвичайно багатими, дешевими, доступними та екологічно чистими. Слід відмітити, що пориста структура утворених вуглеців після карбонізації багато в чому залежить від прекурсора біомаси. Таким чином, вуглецевий матеріал з контрольованими мікроструктурами, які також сприятливі для легування необхідними гетероатомами, можуть бути отримані шляхом карбонізації вибраного прекурсора біомаси. Наприклад, з фіброїну шовку були виготовлені вуглецеві мікропористі нанопласти (ВМН), що містять численні атоми азоту та кисню [83]. Цей тип ВМН має високу питому площу поверхні 2557 м<sup>2</sup>/г та високу питому ємність 264 Ф/г при густині



Рисунок 1.9 – Схема електрохімічної реакції азотвмісних і кисневмісних функціональних груп в мезопористих вуглецях та її внесок у питому ємність на потенціодинамічній кривій [77]

струму 0,1 А/г в електроліті 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Автори [84] використовували йогурт для синтезу сильного азотовмісного (12 % мас.) ВМ з площею поверхні 1300 м<sup>2</sup>/г і пимою ємністю 225 Ф/г при густині струму 2 А/г в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. У [85] описано процес отримання тривимірного взаємозв'язаного соти-подібного ВМ за допомогою одностадійної карбонізації обробленого лугом пшеничного борошна. Споріднені пористі структури, висока питома площа поверхні (1313 м<sup>2</sup>/г) та легування гетероатомами (N: 1,1 %, O: 11,2 %) сприяє до досягнення високої питомої ємності сотиподібного ВМ, а саме 473 Ф/г при 0,5 А/г в 6 М КОН електроліті. Для отримання пористого вуглецевого листа, легованого азотом, були обрані баклажани, завдяки своїй листоподібній мікроструктурі і вмісту азоту [86].

## 1.2.2 Оксиди перехідних металів для пристроїв псевдоємнісного накопичення енергії

Добре відомо, що псевдоємність для оксидів металів виникає, як в наслідок фарадеїських окисно-відновних реакцій, так і електрохімічної адсорбції/десорбції іонів на межі розділу електрод/електроліт. Отже, оксиди металів, як правило, мають набагато вищу питому ємність в порівнянні з вуглецевими матеріалами для ЕК з ПЕШ. Як було сказано вище, і електроди акумуляторного типу, і псевдоємнісні електроди включають реакції, що вимагають фарадеївського переносу заряду. Проте кінетика накопичення заряду та електрохімічні заряд/розрядні профілі абсолютно різні. Протягом останніх років як псевдоємнісний електродний матеріал були широко досліджені різні оксиди металів (RuO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, IrO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та деякі гідроксиди (такі як Co(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> або їх композити) [52, 87, 88]. У [15] зазначається, що Ni(OH)<sub>2</sub>, який є електродним матеріалом комерційних Ni-MH або Ni-Cd батарей, не може розглядатися як псевдоємнісний електродний матеріал. Не викликає сумнівів також те, що як кінетика, так і електрохімічний профіль розряду Ni(OH)<sub>2</sub>, виявляють типові характеристики акумуляторного електроду, хоча існує багато джерел, які описують Ni(OH)<sub>2</sub> як псевдоємнісний матеріал. Існує багато розбіжностей серед розробників матеріалів про те чи вважати електродні матеріали, які містять Ni або Со такими, що описують псевдоємнісу поведінку, оскільки їх електрохімічний профіль не відповідає первинному визначенню терміну "псевдоємність" згідно [11]. Переглядаючи дослідження з використанням псевдоємнісних матеріалів, можна зробити висновок, що розробка полягає, в основному, в трьох напрямках, а саме: 1) матеріали на основі Ru; 2) матеріали на основі Мп; 3) Ni або Со-вмісні матеріали.

Вперше вивчав можливість збереження заряду RuO<sub>2</sub> B.E. Conway у співпраці з Craig of Continenta Group [12]. Тоді і була введена концепція суперконденсатора. Дослідження В.Е. Сопway свідчать, що окисно-відновні процеси, які відбувається у матеріалах на основі RuO<sub>2</sub>, вимагають послідовного перенесення електронів у реакційних центрах ( $Ru^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Ru^{4+}$ ), тоді як перенесення протонів, необхідне для перетворення OH<sup>-</sup> на O<sup>2-</sup> в оксидну структуру, може збалансувати перенесення електронів. Хімічний та пов'язаний з ним електродний потенціали є неперервною функцією ступеня заряду, що відрізняється від термодинамічної поведінки реагентів для батареї. Тому, згідно В.Е. Conway, псевдоємнісна поведінка для водного RuO<sub>2</sub>, як правило, має прямокутну форму потенціодинамічних кривих, близьку до ємнісного профілю для вуглецевих електродних матеріалів, тоді як типова поведінка акумуляторного електрода відображає чіткі окисно-відновні піки на потенціодинамічних кривих. Продемонстровано, що питома ємність RuO<sub>2</sub> приблизно в 10 разів перевищує заряд, який можна було б накопичити в ПЕШ. Подальші дослідження показали, що накопичення заряду водного RuO<sub>2</sub> не обмежувалося дифузією іонів в кристалічній структурі, тоді як збереження заряду акумуляторного типу електродів, як правило, контролювалося дифузією іонів в основній масі електродних активних матеріалів. Проте, імпедансна поведінка суперконденсатора на основі RuO<sub>2</sub> далека від поведінки, яка притамання для електростатичного конденсатора. Отже, дослідження проведені В.Е. Conway вперше наводять приклади переходу від акумуляторної до суперконденсаторної поведінки (тобто, до ЕК з ПЕШ), що виникає в результаті ряду ступенів окиснення/відновлення у широкому діапазоні потенціалів. Також, RuO<sub>2</sub> широко розглядається як електродний матеріал для СК на основі водних електролітів. У 1995 р. вперше повідомляється, що RuO<sub>2</sub> може досягати питомої ємності 720 Ф/г, і показано, що механізм накопичення заряду передбачає об'ємне електрохімічне протонування оксиду [89]. Крім того, досліджувалися псевдоконденсатори, виготовлені на основі водного  $RuO_2$  та гідроген-заміщеного водного  $RuO_2$  (тобто  $H_xRuO_2 \cdot xH_2O$ ), та зроблено

висновок, що псевдоконденсатор на основі  $H_x RuO_2 \cdot xH_2O$  демонструє більш високу електрохімічну продуктивність [90]. Автори [91], як перспективний електродний матеріал для ЕК дослідили шарувату рутенову кислоту  $(H_x RuO_{2+y}; zH_2O)$ , яка може забезпечити високу густину енергії навіть при високих розрядних струмах. У потенціодинамічних дослідженнях струм (I) лінійно зростає від 2 мВ/с до 500 мВ/с, що свідчить про набагато більшу електродну кінетику, ніж для звичайного акумуляторного електрода. Це привернуло велику увагу для інтенсивнішого використання Ru [90, 92]. Наприклад, у [93] досягли максимального використання  $RuO_x \cdot nH_2O$  (1340  $\Phi/\Gamma$ ) при 25 мВ/с) шляхом комбінованого покращення у протоному обміні та електронній провідності електродних матеріалів піл час процесів збереження/віддачі заряду. В багатьох дослідженнях також було зосереджено увагу на об'єднанні RuO<sub>2</sub> з дешевими оксидами металів, такими як SnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, NiO, VO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> та CaO, для формування композиційних оксидних електродів [94, 95].

Незважаючи на високі ємнісні результати цього матеріалу, висока ціна та шкідливість навколишньму середовищі виключають матеріали на базі Ru із широко застосовуються для СК. Тому значні зусилля були спрямовані на розробку недорогих та екологічно чистих матеріалів, що мають електрохімічну поведінку, аналогічну поведінці RuO<sub>2</sub>. Одним із таких є MnO<sub>2</sub>, який розглядається як перспективний альтернативний клас матеріалів для застосування в СК через низьку вартість та високу теоретичну ємність в діапазоні від 1100 до 1300 Ф/г [96]. Хімічний та пов'язаний з ним електродний потенціали для  $MnO_2$  в нейтральному водному розчині електроліту (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $K_2SO_4$  або NaCl з pH рівним 7) є безперервною функцією ступеня заряду, яка аналогічна водному RuO<sub>2</sub>. Тому, як показано в [97], потенціодинамічна крива MnO<sub>2</sub> в нейтральному водному розчині електроліту, як правило, має типову прямокутну форму в потенціальному вікні від 0-0,9 В (відносно Ag/AgCl електроду порівняння). Механізм накопичення заряду в електроді MnO<sub>2</sub> у водному електроліті, був досліджений методом циклічної вольтамперометрії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [97]. Результат успішно продемонстрував, що накопичення заряду  $MnO_2$  супроводжувалося змінами валентності матеріалу. Крім того, згідно даних циклічної вольтамперометрії встановлено, що в окислювальному процесі бере участь лише тонкий шар  $MnO_2$ , який є електрохімічно активним. Тому, питома ємність  $MnO_2$  зазвичай набагато нижча, ніж у  $RuO_2$ . Іншими словами, ємність  $MnO_2$  в основному виникає за рахунок поверхневих редокс-реакцій, без об'ємної інтеркаляції. Слід зазначити, що  $MnO_2$  також є типовим електродним матеріалом акумуляторного типу для первинної батареї  $Zn-MnO_2$  у лужному електроліті (наприклад, KOH) або батареєю Li- $MnO_2$  у Li<sup>+</sup>-вмісному неводному електроліті, в якому реакція електродів, як правило, включає протонну або Li<sup>+</sup> інтеркаляцію/деінтеркаляцію в кристалічну решітку. Потенціальне вікно в лужному або неводному електроліті відрізняється від потенціального вікна для їх псевдоємнісної поведінки в нейтральному водному електроліті. Як показано на рис. 1.10, швидкі та оборотні послідовні поверхневі окисно-



Рисунок 1.10 – Циклічна вольтамперограма MnO<sub>2</sub>-електроду в 0,1 M водному електроліті K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [10]

відновні реакції для MnO<sub>2</sub> визначають поведінку вольтамперограми, прямокутна форма якої близька до форми потенціодинамічних кривих для ЕК з ПЕШ. На вольтамперограмах продемонстровано послідовні множинні поверхневі редокс-реакції, що приводять до псевдоємнісного механізму збереження заряду. Верхня частина пов'язана з окисленням від Mn(III) до Mn(IV), а нижня – відноситься до відновлення від Mn(IV) до Mn(III) [10].

Для збільшення ємності завдяки підвищенню зовнішньої поверхні, інтенсивно досліджувалися наноструктури MnO<sub>2</sub> з різними морфологічними характеристиками, такими як нановолокна [98], нанотрубки [99], і квіткоподібні мікросфери [100]. Наприклад, було розроблено три типи пористих MnO<sub>2</sub> (упорядкований мезопористий β-MnO<sub>2</sub>, невпорядкований мезопористий γ-MnO<sub>2</sub> і неупорядкований пористий α-MnO<sub>2</sub>) за методами твердофазного синтезу, самозбірки та спільного осадження [101]. Профілі ємності трьох типів 1D тунельно-структурованого MnO<sub>2</sub>, залежать від структури пор, незважаючи на їх кристалічну структуру. Вищезгадані пористі MnO<sub>2</sub> структури забезпечують ємність 70-90 мФ/см<sup>2</sup>. Запропонований мезопористий β-MnO<sub>2</sub> демонструє кращу швидкість заряд/розряду через його упорядковану мезопористу структуру, що є більш сприятливою для швидкого руху іонів. Асиметричний ЕК на основі графену, як негативного електроду, та композиту нановолокна MnO<sub>2</sub>/графен [102], як позитивний електрод, в нейтральному водному розчині Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в якості електроліту, можна циклювати у високовольтній області 0-2,0 В, а густина енергії дорівнює 30,4 Вт год/кг. Новий СК на основі наноструктурного композиту MnO<sub>2</sub>/BHT може досягати високої питомої ємності 1230 Ф/г (виходячи з маси MnO<sub>2</sub>) і демонструє тільки 4 % спад ємності після 10000 циклів при струмі заряду-розряду 5 А/г [103]. Окрім MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> є також перспективним матеріалом для електродів ЕК. Даний матеріал демонструє типові псевдоємнісні властивості в нейтральному водному розчині електроліту (розчині NaCl або KCl з pH≈7), тому досліджувався як псевдоємнісний електродний матеріал. Нановолокна V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/C володіють питомою ємністю 128,5 Ф/см<sup>2</sup> при швидкості сканування 10 мВ/с

[104]. Автори синтезували ієрархічний пористий V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/графен гібридний гель шляхом нарощування нановолокон V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на графенових листах, застосовуючи недорогий і простий золь-гель метод [104, 105]. СК на основі гібридного аерогелю V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/графен демонструє підвищену питому ємність (486  $\Phi$ /г), високу густину енергії (68 Вт·год/кг) і здатність до циклювання.

Як псевдоємнісні електродні матеріали, велику увагу привернули до себе нікелеві або кобальтові оксиди та деякі гідроксиди [87, 88]. Багато зусиль було зосереджено на дослідження NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> із-за їх високої електронної провідності [87, 106]. Збереження заряду на електродах на основі Ni або Co, зазвичай, відбувається в дуже вузькому діапазоні потенціалів, який близький до типового батарейного електрода Ni(OH)<sub>2</sub>, але відрізняється від RuO<sub>2</sub> або MnO<sub>2</sub>, які демонструють потенціально незалежне накопичення заряду. У зв'язку з цим, поняття чистої електроємності не може бути застосоване до фарадеївської поведінки вищезазначених електродних матеріалів. Ni і Co-оксидні або гідроксидні електродами для формування гібридних суперконденсаторів (ГСК), які схожі на Ni(OH)<sub>2</sub>/вуглецеві ГСК.

Легко сплутати поняття "псевдоємнісної поведінка" та "інтеркаляційної псевдоємнісної поведінки". Пояснення псевдоємнісної поведінки схематично показано на рис. 1.11. У [12] В.Е. Сопway описав електрохімічну поведінку RuO<sub>2</sub> як "перехід від "суперконденсаторної (тобто ЕК з ПЕШ)" до "батарейної" поведінки в електрохімічному накопиченні енергії". Іншими словами, електрохімічна поведінка RuO2 усуває розрив між електрохімічною поведінкою ЕК з ПЕШ та поведінкою акумулятора (рис. 1.11). Оскільки електрохімічний профіль (наприклад, прямокутна форма потенціодинамічної кривої) та швидка кінетика (значення b в рівнянні (1.2) дорівнює 1) електродів є близькими до рівня ЕК з ПЕШ, поведінка електродів RuO<sub>2</sub> розглядається як псевдоємнісна поведінка. "інтеркаляційна псевдоємнісна Фактично, поведінка" показує кінетику, подібну до типової псевдоємнісної поведінки (тобто лінійно-пропорційний вольтамперометричний відгук), тоді як його

електрохімія така ж, як і поведінка електрода батарейного типу (тобто окисновідновна реакція, що супроводжується інтеркаляцією катіонів в кристалічній структурі електродних матеріалів) (рис. 1.8). Іншими словами, його електрохімічний профіль (наприклад, чіткі окисно-відновні піки на потенціодинамічних кривих) аналогічний поведінці акумулятора, тоді як його кінетика (b = 1 y (1.2)) і оборотність вища, ніж для акумулятора, та близька до звичайної псевдоємнісної поведінки RuO<sub>2</sub> або MnO<sub>2</sub>.



Рисунок 1.11 – Схема взаємозв'язку між різними механізмами збереження енергії

## 1.2.3 Інтеркаляційний механізм накопичення заряду в електродах на основі оксидів металів

L. Kavan та ін. вперше дослідили псевдоємнісну інтеркаляцію/деінтеркаляцію Li<sup>+</sup> в TiO<sub>2</sub>(B), який розглядають як перспективний анодний матеріал для літій-іонних батарей [107, 108]. З аморфного TiO<sub>2</sub> було приготовлено фазово-чистий TiO<sub>2</sub>(B) з мікроволокнистою морфологією й досліджено, що введення Li<sup>+</sup> в кристалічну структуру TiO<sub>2</sub>(B) регулюється псевдоємнісними фарадеївськими процесами. При потенціодинамічних дослідженнях фарадеївський (піковий) струм (*i*<sub>p</sub>), отриманого TiO<sub>2</sub>(B), лінійно змінювався зі швидкістю розгортки [b = 1; рівняння (1.1)], що вказує на типову псевдоємнісну інтеркаляцію/деінтеркаляцію Li<sup>+</sup>. Цю незвичайну поведінку було розглянуто і обговорено з точки зору кристалічної структури TiO<sub>2</sub>(B) та припущено, що нова псевдоємнісна інтеркаляція може бути приписана багатьом вільно доступним паралельним каналам для переносу Li<sup>+</sup>, перпендикулярним до (010) площини. У [109] також продемонстровано псевдоємнісні властивості інтеркаляції/деінтеркаляції Li<sup>+</sup> в нанотрубках титанату водню за допомогою потенціодинамічних методів та зроблено висновки, що псевдоємнісну поведінку можна приписати відкритому шаруватому поперечному перерізу з набагато більшими міжшаровими відстанями ніж у нормального Li<sup>+</sup> інтеркальованого матеріалу. У роботі [110] описані метод отримання багатошарових наноновокон H<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> і результати дослідження їх Li-накопичувальної поведінки у неводному електроліті. Отримані продемонстрували псевдоємнісні властивості результати збереження Li<sup>+</sup> на багатошарових нановолокнах H<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, що обумовлено нанорозмірним і розширеним типовим міжшаровим простором. У потенціодинамічних дослідженнях фарадеївський струм (ip) нановолокон  $H_2 Ti_6 O_{13}$  змінювався лінійно зі значеннями швидкості розгортки [b = 1; рівняння (1.1)], що схоже із дослідженнями у [108]. Крім згаданих оксидів інтеркаляційну псевдоємнісну поведінку також титану, демонструє орторомбічний Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [111]. У [112] представлено дослідження літій-іонної інтеркаляційної псевдоїємності T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і кількісну оцінку кінетики збереження заряду в T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 1.12). Визначення величини b для пікових анодних і катодних струмів (тобто *i*<sub>p</sub> відносно швидкості розгортки v), показує, що це значення змінюється від приблизно 1 до 50 мВ/с.

З іншого боку, було також виявлено, що для деяких електродних матеріалів лише частина ємності є наслідком інтеркаляційної псевдоємності, але інтеркаляційна псевдоємність вносить значний вклад в загальну ємність. Для цих матеріалів, співвідношення між фарадеївським струмом (*i*<sub>p</sub>) і

швидкістю розгортки (v) також може бути узагальнено за допомогою рівняння (1.1) (тобто,  $i_p = av^b$ ), але значення b знаходиться близько і трохи менше 1, що відрізняється від досліджень, згаданих вище, де b = 1. Інакше кажучи, ці матеріали демонструють гібридний механізм збереження заряду, і їх струм (i) при фіксованому потенціалі (U) можна описати як комбінацію двох окремих механізмів, а саме: ємнісних ефектів ( $k_1v$ ) та дифузійно-керованої вставки ( $k_2v^{1/2}$ ) відповідно до (1.4) [13].



Рисунок 1.12 – Електрохімічна поведінка Т-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (а) циклічні вольтамперограми при швидкості сканування від 100 до 500 мВ/с, (б) величина пікового струму [112]

На основі рівняння (1.4), було обґрунтовано, що для мезопористого  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, ємнісний вклад становить 70 % від загального накопиченого заряду, що підтверджується вольтамперограмами при швидкості розгортки 0,1 мВ/с (ємнісний внесок від загального струму показаний затемненою ділянкою) (рис. 1.13, (а)) [13]. Крім того, використовуючи рівняння (1.1), як функцію для обчислення струму (*i*), для мезопористого  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> при різних потенціалах (U), підтвердили, що значення *b* коливається від 0,8 до 1,0 в потенціальному вікні 1,5-2,6 В відносно Li/Li<sup>+</sup> (рис. 1.13, (б)). За аналогічним методом було досліджено електрохімічну поведінку композитного матеріалу V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BHT та показано, що ємнісна поведінка домінує над інтеркаляцією, оскільки 2/3 від загальної ємності з 2700 Кл/г є ємнісною, а решта пов'язана з контрольованою дифузією інтеркальованих іонів літію [113].

Як було розглянуто вище, "значення b", яке дорівнює або близьке до 1, повинно бути основною характеристикою інтеркаляційної псевдоємності для електродних матеріалів. Проте, деякі надшвидкі заряд/розрядні характеристики для нанорозмірних акумуляторних електродних матеріалів все ще розглядаються як псевдоємнісна інтеркаляція. Наприклад, аморфні наносфери Ni(OH)<sub>2</sub> розглядаються як високопродуктивний псевдоємнісний електродний матеріал, а інтеркаляція/деінтеркаляція H<sup>+</sup> є псевдоємнісною



Рисунок 1.13 – Електрохімічна поведінка упорядкованого мезопористого α-MoO<sub>3</sub>. (а) вольтамперометрія для мезопористих плівок MoO<sub>3</sub>. (b) залежність кінетики накопичення заряду для мезопористого α-MoO<sub>3</sub> як функція потенціалу (катодна розгортка) [13]

характеристикою [114]. Однак, при потенціодинамічних дослідженнях чітко видно, що зв'язок між піковим струмом ( $i_p$ ) отриманого Ni(OH)<sub>2</sub> та швидкістю розгортки ( $\upsilon$ ) повинна бути представлена як  $i_p = a\upsilon^{0.5}$  (тобто значення b = 0,5), що вказує на типову контрольовану дифузію (рис. 1.14). Тобто, Ni(OH)<sub>2</sub> варто розглядати як акумуляторний електродний матеріал, а не псевдоконденсаторний матеріал. Значення b, яке рівне або близьке до 0,5, також вказує на те, що псевдоємнісний внесок дуже малий або незначний. Можна припустити, що несподівані ємнісні характеристики заряду/розряду, представлені в [114], повинні бути приписані наднизькому масовому навантаженню (0,1 мкг), яке рідко використовується для дослідження батареї. Відомо, що робота електродів залежить від маси активних речовин [115]. Що стосується інтеркаляційного псевдоємнісного механізму, то висока ємність може зберігатися, навіть при великій масі завантаження електродних матеріалів. Так, наприклад, у [112] електрод T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> товщиною 40 мкм (1 мг/см<sup>2</sup>) демонструє високі заряд/розрядні характеристики. Піковий струм  $(i_p)$  масивного T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода лінійно зростає зі швидкістю розгортки (v), що притаманно значенню b = 1. Відповідно, швидкість зміни потенціалу для T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> значно краща, ніж відповідні показники Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, і навіть при 1000 С, ємність масивного Т-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> швилкості електрода становить ~ 40 мА · год/г. Тривалий час, нанорозмірний  $Ni(OH)_2$ вважався псевдоконденсаторним матеріалом [39, 116, 117], завдяки застосуванню в гібридному суперконденсаторі, в ролі фарадеївського електроду.



Рисунок 1.14 – Електрохімічна поведінка аморфного гідроксиду нікелю. (а) потенціодинамічні крививі при різній швидкості сканування в 1М КОН; (b) значення величини *b* катодних струмів [114]

Усі нанорозмірні електродні матеріали акумуляторного типу мали б демонструвати псевдоємнісну поведінку, яка ґрунтується на поверхневих окисно-відновних реакціях, тому що багато іонів металу в основному

поверхні. Проте, від знаходяться внесок ємності поверхневої на псевдоємнісної поведінки незначний, порівняно з загальною ємністю електродів. Наприклад, аморфні наносфери Ni(OH)<sub>2</sub> володіють достатньо високою площею поверхні [118, 119], проте ємнісний вклад Ni(OH)<sub>2</sub>, як видно рис. 1.14, незначний. Аналогічне явище можна спостерігати 3 при дослідженнях нанорозмірного електрохімічних LiFePO<sub>4</sub>, який часто використовують в якості позитивного електроду для літій-іонних батарей. Нанорозмірний LiFePO<sub>4</sub> може демонструвати швидкий заряд/розряд, що нагадує суперконденсатор, незважаючи на малу масу електрода [119]. профілю Дослідження псевдоємнісного нанорозмірних LiFePO<sub>4</sub> підтверджують його, подібний до ЕК, швидкий заряд/розряд, і за допомогою різних електрохімічних аналітичних методів показано, що ємнісний внесок загальної ємності [119]. Крім того, у [120] становить ~ 10% від продемонстровано, що загальний ємнісний внесок анатазу TiO<sub>2</sub> (розміри частинок 10 нм, площа поверхні 150 м<sup>2</sup>/г) становить менше 10 % від загальної ємності, тому що інтеркаляція Li<sup>+</sup> в анатазі TiO<sub>2</sub> обмежується дифузійними процесами. На відміну від звичайної поверхневої псевдоємності, збереження заряду при інтеркаляційній псевдоємності відбувається не на поверхні, а в матрицю матеріалів. Тому, якщо електрод демонструє інтеркаляційну псевдоємність, його ємнісний внесок взагалі домінує в загальній ємності, наприклад, у  $TiO_2(B)$ ,  $H_xTi_xO_y$ , T-MoO<sub>3</sub> i T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Підсумувати характеристики інтеркаляційної псевдоємності можна наступним чином:

1. Електрохімічна поведінка без врахування дифузійного вкладу: особливістю електрохімічної інтеркаляційної псевдоємності є лінійна пропорційність вольтамперометричного струму відносно швидкості розгортки, пікові потенціали не змінюються значно зі швидкістю розгортки та присутній ємнісний внесок, який домінує у загальній ємності. Крім цих електрохімічних властивостей, електродні матеріали з інтеркаляційною псевдоємністю, як правило, демонструють похилі криві заряду/розряду в широкому потенціальному вікні, що відрізняється від звичайних електродних матеріалів батарейного типу.

2. Інтеркаляція з незначною зміною кристалографічної фази: у багатьох Li-ioнних (або протонних) інтеркаляційних матеріалах накопичення заряду, зазвичай, супроводжується зміною кристалографічної фази. Крім того, пікові потенціали, що спостерігаються при потенціодинамічних дослідженнях для таких батарейних електродних матеріалів, як правило, значно зміщуються з ростом швидкості розгортки, що свідчить про високу незворотну питому енергію при заряді та розряді. Проте, є багато фактів, що в процесі накопичення заряду T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> відсутні очевидні зміни фази та періоду кристалічної гратки [112]. У [110] також продемонстровано, що рентгенівська дифрактограма для інтеркальованого літієм електрода  $H_2Ti_6O_{13}$  майже така ж, як і електрода  $H_2Ti_6O_{13}$  до інтеркаляції, що вказує на незначну зміну фази. Отже, однією із основних характеристик інтеркаляційної псевдоємності є накопичення заряду без фазового перетворення.

3. Двомірні (2D) шляхи дифузії іонів: електродні матеріали з інтеркаляційною псевдоємністю (наприклад,  $H_x Ti_y O_x$ ,  $V_2 O_5$ , MoO<sub>3</sub> та Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) мають відкриту, шарувату структуру, що дозволяє швидко транспортувати іони всередині активного матеріалу. Збереження заряду, яке проявляється як квазі-2D процес, демонструє поведінку подібну до 2D адсорбції. Ці характеристики відрізняються від характеристик псевдоємності  $RuO_2 \cdot xH_2O$ або  $MnO_2 \cdot yH_2O$ , де збереження заряду відбувається переважно на поверхні або поблизу поверхні електродного матеріалу. Тому, шарувата структура має важливе значення для отримання електродних матеріалів з інтеркаляційною псевдоємністю.

#### 1.2.4 Накопичення заряду в системах, сформованих на основі провідних полімерів

Провідні полімери, включаючи поліацетилен, поліпіррол, поліанілін та поліетилендіокситиофен, вважаються перспективними псевдоємнісними

матеріалами суперконденсаторів, електродними для завдяки їхнім електропровідним властивостям. Провідні полімери проводять заряд через систему струмопровідних каналів вздовж полімерної основи. Вони виявляють ємнісні властивості через окисно-відновні реакції, які відбуваються не тільки на поверхні, але й у всьому об'ємі активного матеріалу. Окисно-відновні процеси є високооборотними, тому що при редокс-реакціях не відбуваються структурні зміни, такі як фазові перетворення. Серед усіх провідних полімерів поліпіррол та поліанілін є найбільш перспективними завдяки їх низькій вартості, екологічній стабільності та легкому синтезі. Оскільки потенціали nлегованих поліпірролу та поліаніліну значно нижчі від потенціалу відновлення електроліту, обидва з них можуть бути лише р-легованими. Тому, зазвичай, вони використовуються як активні матеріали позитивного електрода. Відомо, що при зарядці та розрядці поліаніліну потрібен протон. Отже, під час вибору електроліту слід враховувати кислотність розчину, протонний розчинник або протонну іонну рідину.

У багатьох джерелах є відомості про використання провідних полімерів у СК. Наприклад, поліанілінові гідрогелі, комбінації провідних полімерів та гідрогелів, були синтезовані за допомогою окислюваних реакцій за відсутності будь-якого додаткового зв'язуючого, використовуючи персульфат амонію, як окислювач, та анілінову хлористоводнева сіль, в якості прекурсора [121]. Електроди на основі поліанілінового гідрогелю демонструють високу ємність 750 Ф/г при струмі заряд/розряду 1 А/г. Поліпіррол, який нанесений на розтягнуту сітку з нержавіючої сталі, має ємність до 170 Ф/г при питомому струмі 0,5 А/г [122].

Провідні полімери, під час використання в СК, можуть набухати та стискуватися в процесі інтеркаляції та деінтеркаляції, що нерідко призводить до низької стабільності циклювання. Питома електропровідність, механічна стабільність, технологічність та послаблення механічної напруги провідних полімерів можуть бути покращені шляхом їх комбінування з іншими матеріалами, що підвищить їх стійкість до циклювання. Автори [123] синтезували матеріал на основі кобальту (ZIF-67) на вуглецевій тканині та додали поліанілін для отримання гнучкого електропровідного пористого електроду, не змінюючи основну структуру матеріалу. Цей тип композиту демонструє питому ємність 2146 мФ/см<sup>2</sup> при 10 мВ/с, яка є вищою, ніж для електрода поліанілін/вуглець (727 мФ/см<sup>2</sup>). Авторами [124] отримано композит поліаніліну і ієрархічного пористого вуглецю за допомогою полімеризаційного методу осадження з парової фази. Ця композитна структура забезпечує ємність 531 Ф/г при струмі заряд/розряду 0,5 А/г і стійкість до циклювання з утриманням ємності 96,1 % після 10000 циклів. тривимірного Запропонований тип високо-впорядкованого графенполіанілінового матеріалу демонструє високу питому ємність (1225  $\Phi/\Gamma$ ), високу швидкість заряд/розряду і стійкість до циклювання, яка пов'язана з посиленими синергетичними ефектами, що виникають внаслідок кращого відшарування та стабільності графенових листів та високовпорядкованих поліанілінових нанопорошків [125]. Для використання в СК був отриманий наноцелюлозний поліпірролграфен-оксидний папір, який продемонстрував стабільне циклювання у 16000 циклів при 5 А/г і питому ємність 198 Ф/см<sup>3</sup> [126]. Крім того, стійкість провідних полімерів до циклювання може бути покращена у відповідно вибраному потенціальному вікні [127]. Ідеальна ємнісна поведінка може бути досягнута при збереженні високої провідності полімерів.

### 1.3 Механізми формування пористої структури вуглецевих матеріалів

Пористі вуглецеві матеріали використовуються в різних галузях промисловості, оскільки, як зазначалося раніше (п. 1.2.1), вони володіють унікальним поєднанням фізичних і хімічних властивостей. Фізико-хімічні особливості вуглецю дозволяють створювати матеріали на його основі з варійованими значеннями електропровідності і питомої поверхні. Тому останніми роками інтенсивно розвиваються дослідження, які направлені на отримання таких матеріалів з дешевих видів природної органічної сировини [128].

Незважаючи на ретельно приховувані "ноу-хау" технологічного процесу, очевидно, що більшість вуглецевих матеріалів отримують термічною обробкою органічної сировини, багатої на вуглець. Процес носить назву карбонізації і проводиться, як правило, в інертному середовищі. Кінцеві властивості отриманого вуглецю залежать від ряду факторів, серед яких природа вихідної вуглецевої сировини її агрегатний стан у процесі карбонізації (газ, рідина, тверда речовина), умови карбонізації та подальшої активації і т.д.

Активований вуглець (від лат. Carbo activatus) – це речовина з високою питомою площею поверхні та розвинутою пористою структурою, яку отримують з різних вуглецевмісних матеріалів органічного походження, таких як деревне вугілля, кам'яновугільний кокс, нафтовий кокс, шкаралупа кокоса, волоського горіха, кісточки абрикоса, маслини і інших плодових культур. Найкращим за якістю очищення і терміну служби вважається активоване вугілля (карболен), виготовлений з шкаралупи кокоса, а завдяки високій міцності його можна багаторазово регенерувати [128].

АВ, з точки зору хімії, – це одна з форм вуглецю з недосконалою структурою, практично не містить домішок. АВ на 87-97% по масі складається з вуглецю, також може містити водень, кисень, азот, сірку і інші речовини. За своїм хімічним складом АВ схожий з графітом. Вуглець існує у вигляді чотирьох аллотропних модифікацій: алмаз (sp<sup>3</sup>-гібридизація), графіт (sp<sup>2</sup>гібридизація), карбін (sp-гібридизація) і фулерени (перекручена sp<sup>2</sup>гібридизація). Однак тільки дві форми з чотирьох, а саме, алмаз і графіт, можна зустріти в природі, інші ж форми є синтетичними. Незвичайність вуглецю не обмежується різноманітністю структурних форм, цей елемент також відрізняється різноманітністю фізичних властивостей матеріалу. За своїми структурними характеристиками АВ відносяться до групи мікрокристалічних різновидів вуглецю – це графітові кристаліти, які формуються площинами 2-3 нм, що утворені гексагональними кільцями. Проте, орієнтація окремих площин решітки, що є типовою для графіту, в активованих вуглецевих матеріалах порушена — шари безладно зміщені відносно нормалі до їх площини. Крім графітових кристалітів AB містить від однієї до двох третин аморфного вуглецевого матеріалу. Неоднорідна маса, що формується кристалітами графіту та аморфного вуглецю, утворює пористу структуру AB, а також визначає його адсорбційні та фізико-механічні властивості. Наявність хімічно зв'язаного кисню в структурі AB, що утворює поверхневі хімічні сполуки кислотного чи основного характеру, значною мірою впливає на його адсорбційні та електрохімічні властивості. Зольність AB може становити 1-15 %, але при потребі його обеззолюють до 0,1-0,2 % [128, 129].

Щоб уникнути плутанини, обумовленої різноманітністю вуглецевих форм, термін «вуглець», як правило, використовується для опису елемента, а не якоїсь його модифікації. При описі ВМ зазвичай вказують клас, до якого їх можна віднести, наприклад, сажі, активоване вугілля, скловуглець і т.д. Класифікація і термінологія ВМ в науці і техніці наведена в роботі [130].

АВ має величезну кількість пор і тому має дуже велику питому поверхнею, внаслідок чого володіє високою адсорбцією (1 г АВ, в залежності від технології виготовлення має поверхню від 500 до 1500 м<sup>2</sup>). Саме високий рівень пористості АВ робить його «активованим». Збільшення пористості АВ відбувається під час спеціальної обробки – активації, яка значно збільшує питому площу поверхні.

Для виробництва ВМ використовують печі різного типу і конструкції. Найбільшого поширення набули: шахтні, горизонтальні і вертикальні роторні печі, а також реактори з киплячим шаром. Методи отримання ВМ є досить різноманітними, проте характерним для всіх них є використання таких технологічних прийомів як попередня підготовка сировини природного чи синтетичного походження (подрібнення, розсіву, формування), її піроліз (карбонізація) та наступна активація [131, 132]. Основні властивості ВМ, і, перш за все, пориста структура, визначаються видом вихідної вуглецевмісної сировини та способом її переробки. Спочатку сировину подрібнюють до
розміру часток 3-5 см, потім піддають карбонізації – випалу при високій температурі в інертній атмосфері без доступу повітря для видалення летких речовин. На стадії карбонізації формується каркас майбутнього ВМ – первинна пористість і міцність [133].

Однак, отриманий карбонізований вуглець (карбонізат) володіє невисокими адсорбційними властивостями, оскільки розміри його пор, а, відповідно, і питома площа поверхні невеликі. Тому карбонізат піддають активації для отримання специфічної структури пор і поліпшення адсорбційних властивостей. Суть процесу активації полягає в розкритті пор, які перебувають в закритому стані в карбонізованому вуглецевому матеріалі. Це можливо зробити або термохімічно – просочивши попередньо матеріал розчином хлориду цинку ZnCl<sub>2</sub>, карбонату калію K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> чи іншими сполуками та нагрівають до 400-600 °C без доступу повітря, або найбільш поширеним шляхом активації – перегрітою парою або вуглекислим газом CO<sub>2</sub> чи їх сумішшю при температурі 700-900 °C в строго контрольованих умовах [134]. Активація водяною парою – це окислення карбонізованих продуктів до газоподібних відповідно до реакції:

$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2$$

або при надлишку водяної пари:

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2.$$

Поширениє є процес подачі в апарат для активації обмеженої кількості повітря одночасно з насиченою парою. При цьому, вуглецевий матеріал частково вигорає, а в реакційному просторі забезпечується необхідна температура. Кількість отриманого ВМ в цьому варіанті процесу помітно знижується. Також ВМ отримують термічним розкладанням синтетичних полімерів (наприклад, полівініліденхлорида) [135, 136].

Активація водяною парою дозволяє отримувати вугілля з внутрішньою площею поверхні до 1500 м<sup>2</sup>/г. Завдяки цій величезній площі поверхні, ВМ є прекрасним сорбентом і перспективним електродним матеріалом для СК. Тим

не менш, не вся ця площа може бути доступна, оскільки великі молекули електроліту чи будь якої іншої адсорбуючої речовин не можуть проникати в пори малого розміру. У процесі активації можливий контроль пористості та питомої поверхні, відбувається зменшення маси матеріалу [137, 138].

#### 1.4 Електроліти для пристроїв накопичення заряду

Електроліт, у тому числі розчинник та сіль, є одним з найважливіших складових електрохімічних СК. До теперішнього часу дослідники розробили різні типи електролітів. Ці електроліти можуть бути класифіковані як органічні електроліти, водні електролітики, іонні рідини та твердотільні полімерні електроліти. Електроліти, які в основному використовуються для суперконденсаторів, наведені в табл. 1.2.

Електроліти	Вікно напруги (В)
TEABF <sub>4</sub> /PC	3,5
$H_2SO_4$	1,0
КОН	1,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,2
Пірилолідиновий діціанамід	2,6
РVА/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> гідрогель	0,8

Таблиця 1.2 – Електроліти, які використовуються для СК [139]

Провідні солі, розчинені у органічних розчинниках, являють собою органічні електроліти для СК. Вони можуть забезпечити вікно напруги 3,5 В, яке набагато ширше, ніж для водних електролітів. Проте, існують деякі недоліки, пов'язані з використанням органічних електролітів, такі як: висока вартість, зниження питомої ємності та низька провідність, а також проблеми безпеки, пов'язані з займистістю, летючістю та токсичністю. Типові органічні електроліти для комерційних ЕК з ПЕШ складаються з провідних солей (наприклад, тетрафтороборат тетраетиламонію (TEABF4)), розчинених у

ацетонітрилі або пропіленкарбонаті (PC). Хоча, ацетонітрил може розчинити набагато більше солі, ніж інші розчинники, він шкідливий для навколишнього середовища. На відміну від нього, електроліти на основі PC не є шкідливими для навколишнього середовища та забезпечують широкий діапазоні робочих температур і добру електричну провідність. Саме тому, органічний електроліт TEABF<sub>4</sub>/PC широко використовувався у дослідженнях ЕК з ПЕШ [140]. Існує декілька проблем, пов'язаних з використанням органічних електролітів в ЕК. Одна з них полягає в тому, що розмір іонів вибраного електроліту повинен відповідати діаметру пор вуглецевих матеріалів для досягнення максимальної питомої ємності. Інакше доступність поверхні для іонів електроліту буде обмежена. Ще однією проблемою, і чи не найголовнішою, є те, що органічні електроліти повинні містити дуже мало води, тобто менше 3-5 ррт. В іншому випадку напруга конденсатора буде значно меншою, а довговічність виробів дуже малою.

Водні електроліти можуть забезпечувати вищу іонну концентрацію, меншу стійкість і набагато вищу іонну провідність, ніж органічні електроліти. Наприклад, іонна провідність для 1 М  $H_2SO_4$  та 6 М КОН при 25 °C становить приблизно 0,8 та 0,6 См/см, відповідно [141]. Як правило, водні електроліти поділяють на: кислотні, нейтральні та лужні розчини, серед яких найбільш популярними є  $H_2SO_4$ , КОН та  $Na_2SO_4$ . Тим не менше, водні електроліти мають суттєвий недолік, пов'язаний з значно нижчим потенціальним вікном (близько 1,2 В), ніж у органічних електролітів, що обмежується розкладанням води. Ці три типи електролітів можуть бути застосовані для ЕК з ПЕШ, псевдоконденсаторів та гібридних СК. Вибір електроліту значно впливає на псевдоємнісні властивості вуглецевих електродних матеріалів через різну поведінку поверхневих функціональних груп у різних електролітах.



Наприклад, піридиновий азот, азот піррольного типу та хінонотипний кисень на поверхні вуглецевих матеріалів можуть створювати псевдоємнісні ефекти у водному електроліті H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, пов'язані з протон-орієнтованими окисновідновними процесами [77]:

Проте цей ефект навряд чи спостерігатиметься в лужних і нейтральних електролітах. Тому, досить важливо генерувати вигідні поверхневі функціональні групи на вуглецевих електродних матеріалах шляхом вибору відповідних електролітів для досягнення оптимальної продуктивності СК.

На даний час, як альтернативні електроліти для СК, значну увагу привертають іонні рідини через те, що вони слабко леткі, мають високу термічну, хімічну та електрохімічну стабільність, низьку горючість та широке електрохімічно стабільне вікно приблизно 4,5 В, а також хорошу провідність близько 10 мСм/см [141]. Іонні рідини, як правило, складаються з великого асиметричного органічного катіона, поєднаного з неорганічним або органічним аніоном, поводяться як розплавлені солі або конденсовані солі при кімнатній, чи нижчій температурі, і не потребують обмеження напруги розчинників при транспортуванні заряду. Використовуючи кон'югацію конкретних катіонів та аніонів, іонні рідини мають низьку температуру плавлення нижче 100 °C. Основними іонними рідинами, які досліджувалися для СК, є піролідиній, імідазолій або аліфатичні солі четвертинного амонію, з'єднані з такими аніонами, як  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $TFSI^-$  або  $FSI^-$ . Проблема полягає у розробці або виборі відповідних іонних рідких електролітів для ЕК з ПЕШ, які повинні мати високу іонну провідність, широке вікно потенціалу та широкий діапазон робочих температур. Піролідинні дицианамидні іонні рідини, які не містять фтору і розчинників, є відмінними кандидатами для використання в якості електролітів в ЕК з ПЕШ, що пов'язано з їх високою іонною провідністю [142]. Іонна провідність для іонного рідкого електроліту може бути додатково вдосконалена шляхом додавання невеликої кількісті одношарових ВНТ (0,1 або 0,5 ваг. %), що призводить до зростання ємності, густини енергії та стійкості до циклювання [142].

Протягом останніх років велику зацікавленість викликали СК на основі твердого полімерного електроліту, у зв'язку з зростанням попиту на електроенергію для різних видів електроніки. Тверді полімерні електроліти можуть діяти як іонні провідники та сепаратори. Є три типи твердого електроліту на основі полімеру для СК: сухий полімерний електроліт, гелевий полімерний електроліт та поліелектроліт. Серед них гелевий полімерний електроліт є найбільш широко досліджуваним електролітом, через його високу іонну провідність. Крім того, гелевий полімерний електроліт, відомий як гідрогелевий полімерний електроліт, при використанні води ЯК пластифікатора. Цей тип гідрогелевого полімерного електроліту, як правило, має тривимірну полімерну структуру. Завдяки простоті приготування, хорошій гідрофільності, винятковим плівкоутворювальним властивостям, нетоксичності і низькій вартості, полівініловий спирт до сьогоднішнього часу найбільш досліджувана полімерна матриця, що, зазвичай, змішується з іншими водними розчини [143]. Наприклад, у [144] синтезували шість різних типів гідрогелевих електролітів на основі полівінілового спирту за допомогою різних водних розчинів, таких як H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, KCl та NaCl, серед яких електроліт полівініловий спирт/Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> має найкращі ємнісні характеристики. Крім того, як протон-провідний полімер, тобто полімер перфторсульфонової кислоти, відомий як Nafion, також був застосований як електроліт у СК завдяки своїй високій іонній провідності [145].

Література до розділу

#### **РОЗДІЛ 2**

# МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМООКИСЛЕНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

## 2.1 Структурно-адсорбційні властивості карбонізованих вуглецевих матеріалів

Одним з найважливіших компонентів ГЕК, що на сьогоднішній день мають широкий спектр сфер застосування, є матеріали катода, в якості яких, зазвичай, використовуються активовані вуглецеві матеріали, які, в свою чергу, окрім доступності, дешевизни та екологічності, повинні володіти рядом властивостей, пов'язаних із зростанням вимог до експлуатаційних параметрів цих пристроїв [146, 147]. Тому удосконалення існуючих методик карбонізації та активації, а також використання різноманітної сировини в якості вихідної компоненти вуглецевого матеріалу є актуальним при дослідженні експлуатаційних характеристик ГЕК [128, 129, 130, 148, 149].

Важливим параметром, який впливає на величину питомої енергії ГЕК є величина поверхні матеріалу катода доступна для різних електролітів, яка визначається відповідним розподілом пор за розміром та їх оптимальним співвідношенням [150, 151]. Класифікація пор прийнята Міжнародним союзом по теоретичній і прикладній хімії (IUPAC), наведена в табл. 2.1 [130].

Назва пор	Розміри пор, нм
Мікропори	< 2
Мезопори	2-50
Макропори	> 50

Таблиця 2.1 – Класифікація пор за розміром

Співвідношення 55:20:25 є оптимальним між об'ємними долями мікропор, мезопор та макропор [152]. Дана залежність є оптимальною для

виготовлення катода ГЕК, оскільки транспортні пори забезпечують доступ електроліту до робочих пор [153, 154].

Матеріал катода, тобто вуглецевий матеріал, отримувався з органічної сировини шляхом карбонізації вихідної компоненти при тиску водяної пари (12-15)·10<sup>5</sup> Па. Діапазон температур карбонізації становив 873 - 1273 К, з кроком 100 К. Точність вимірювань температури в заданому інтервалі становила ±1 К. Умовні позначення отриманих карбонізованих вуглецевих матеріалів наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Маркування карбонізованого ВМ

Температура карбонізації, К	873	973	1073	1173	1273
Маркування зразків	BK1	BK2	ВКЗ	BK4	BK5

Як зазначалось вище, на формування пор різного розміру, форми та об'єму вуглецевих матеріалів впливає температура карбонізації вихідної сировини, в результаті чого ми отримуємо матеріал уже з сформованою первинною пористістю [155, 156]. Таким чином, технологічні операції при їх отриманні є важливим фактором при вивченні структурних властивостей вуглецевих матеріалів.

На рис. 2.1 наведено SEM-зображення поверхні вуглецевого матеріалу *BK3* при різних збільшеннях. Мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопу Zeiss Supra 40VP (виробництва компанії Carl Zeiss Group, Німеччина) з польовим (Field Emission) катодом, колоною електронної оптики GEMINI і повністю безмасляною вакуумною системою з режимом роботи на низькому вакуумі (VP). Прискорююча напруга становила 20 кВ, струм пучка 7 нА. На поверхні спостерігаються мікротріщини та овальні транспортні пори розмірами  $\sim$  0,4-4 мкм. Як видно з рисунка, транспортні пори заповнені фрагментами вуглецевих осколків.





Рисунок 2.1 – Мікроструктура поверхні ВМ (ВКЗ)

Поелементний аналіз, проведений за допомогою енергодисперсійного спектрометра, дає підстави стверджувати, що основним джерелом білих включень, які спостерігаються по всій поверхні вуглецевого матеріалу, як видно з рис. 2.1, є кисень, залишки вигорілої золи та метал (Fe) – в середньому ~1,6 ат. % [157]. Дані поелементного точкового аналізу зображено на рис. 2.2 та наведено в табл. 2.3.

Спектр	С	0	Na	K	Si	Ca	Mg	Fe
Chekip	ат. %							
1	92,5	7,1	0,1	0,2	-	0,1	-	-
2	91,9	7,5	0,2	0,3	-	0,1	-	-
3	89,7	9,8	0,2	0,2	-	0,1	-	-
4	93,1	6,5	0,1	0,2	-	0,1	-	-
5	85,6	12,0	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	1,5
6	78,4	18,4	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	2,2
7	81,6	16,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	1,4
8	85,2	12,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	1,6

Таблиця 2.3 – Точковий кількісний аналіз поверхні ВМ (*BK3*)



Рисунок 2.2 – Мікроструктура поверхні ВМ (*BK3*) (відмічені місця мікроаналізу)

За аналізу табличних даних можна стверджувати, що в білих включеннях, окрім вмісту великої кількості кисню, спостерігається наявність Na, Mg, Si, K, Ca, Fe. Вміст даних елементів у досліджуваному зразку можна пояснити його органічним походженням. Загалом поверхня отриманих матеріалів містить в основному вуглець з невеликою кількістю (до 10 ат. %) кисню та Na, K, Ca (до 0,2 ат. % кожного елемента).

Аналіз ізотерм сорбції азоту, отриманих при температурі T = 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb серії Nova 2200е, дозволив визначити структурно-адсорбційні характеристики ВМ (рис 2.3). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері при тиску 1,3 Па та температурі 453 К протягом 20 годин.

На рис. 2.3 наведено ізотерми адсорбції/десорбції азоту для карбонізованих ВМ. Для всіх зразків спостерігається явище, яке проявляється в розбіжності гілок адсорбції і десорбції в області відносно низьких тисків та носить назву гістерезису низького тиску. Причина прояву даного явища, згідно [158], може бути пов'язана з набряком просторової макромолекулярної структури адсорбенту, необоротне утримування молекул, адсорбованих у тих

порах, розмір яких близький до розміру цих молекул, незворотна хімічна взаємодія адсорбату з адсорбентом.



Рисунок 2.3 – Ізотерми сорбції азоту для ВМ серії ВК

В табл. 2.4 представлені параметри пористої структури карбонізованого при різних температурах вуглецевого матеріалу. Як видно з отриманих даних, з ростом температури питома поверхня зразків збільшується і досягає максимального значення 361 м<sup>2</sup>/г при 1073 К (зразки *BK3*). При подальшому підвищенні температури значення питомої поверхні карбонізованого матеріалу зменшується і для зразків *BK5* складає 46 м<sup>2</sup>/г, що, на нашу думку, пов'язано з початком графітизації ВМ. Саме тому подальше підвищення температури карбонізації ми вважали недоцільним. Слід зазначити, що з ростом температури карбонізації вклад мікропор в загальний об'єм пор зменшується з 61 % (зразки ВКІ) до 45 % (зразки ВК4), що, імовірно, пов'язано з об'єднанням мікропор та формування макропористої структури матеріалу, оскільки за даними табл. 2.4 загальний об'єм мезопор зростає. Про це яскраво свідчать і наведені на рис. 2.3 ізотерми, вигляд яких властивий мікропористим матеріалам. Пік відносного вкладу мікропор в загальний об'єм пор ( $V_{micro}/V_{\Sigma}$ ) спостерігається для зразка *BK3* та складає 77 %, а значення питомої поверхні мікропор S<sub>micro</sub> рівне 314 м<sup>2</sup>/г за даними таблиці.

Попомотри	Зразок					
Параметри	BK1	BK2	ВКЗ	BK4	BK5	
$S_{BET}$ , $M^2/\Gamma$	337	342	361	206	46	
$S_{micro}, M^2/\Gamma$	274	271	314	131	31	
$S_{meso}, M^2/\Gamma$	83	42	43	75	15	
V <sub>Σ</sub> , cm <sup>3</sup> /Γ	0,186	0,149	0,166	0,122	0,033	
$V_{micro}, c M^3/\Gamma$	0,114	0,112	0,127	0,056	0,016	
$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$ , %	61,3	75,2	76,5	45,9	48,5	
$V_{\text{meso}}, c M^3 / \Gamma$	0,072	0,037	0,039	0,066	0,017	
$V_{\text{meso}}/V_{\Sigma}$ , %	38,7	24,8	23,5	54,1	51,5	
V <sub>meso</sub> /V <sub>micro</sub>	0,632	0,330	0,307	1,179	1,063	

Таблиця 2.4 – Дані аналізу ізотерм сорбції карбонізованого ВМ



Рисунок 2.4 – Розподіл пор за розмірами ВМ серії ВК

На рис. 2.4 представлений розподіл пор за розмірами для зразків серії ВК. Розрахунок проводився за ізотермами десорбції при використанні методу DFT. Як видно з рисунка, для всіх карбонізованих BM діаметр пор не перевищує 1,5 нм.

## 2.2 Вплив термічного окислення на морфологію поверхні карбонізованих вуглецевих матеріалів

Активація карбонізованого матеріалу призводить до розкриття замкнутих пор, а також до вигорання об'єму мікропор і переходу їх в

мезопори. Як згадувалось вище, в залежності від поставлених задач, ВМ повинен виготовлятися з різними співвідношеннями розмірів пор. Мікропори особливо добре підходять для утримання на своїй поверхні молекул невеликого розміру, а мезопори – для адсорбції більших органічних молекул та транспортування. Зазвичай, фізична активація вуглецевих матеріалів відбувається шляхом обробки карбонізованого матеріалу газоподібними реагентами: перегрітою парою, вуглекислим газом, їх сумішшю при температурі 1073-1123 К, а також ультразвуком [157, 159].

До найпоширеніших методів збільшення величини питомої поверхні вуглецевого матеріалу та контрольованого розподілу пор за розмірами відноситься метод термічної активації карбонізованого матеріалу.

Для дослідження характеристик карбонізованого матеріалу безпосередньо в процесі його термічної активації були використані методи диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу. Зразок *BK3*, як зразок з максимальною питомою поверхнею, нагрівали в температурному інтервалі 300-1300 К у повітряному середовищі при швидкості нагріву 10 К/хв з метою встановлення температурного діапазону зміни маси та теплоти. Порівняльним еталоном слугував порожній тигль з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Еталонний та досліджуваний зразок нагрівали та реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону. За допомогою цього фіксувались процеси пов'язані з поглинанням чи виділенням теплоти.

На рис. 2.5 представлені дериватограми зразка *BK3* при його нагріванні до температури 1300 К, де ТГ – зміна маси досліджуваного зразка в результаті нагрівання, ДТГ – швидкість зміни маси, ДТА – зміна ентальпії. При початкових температурах (300-400 К) спостерігається втрата маси досліджуваного зразка (~3%) (крива ТГ, рис. 2.5 (1)) внаслідок видалення наявних сорбованих форм води, про що свідчить ендотермічний мінімум на кривій ДТА (рис. 2.5 (2)). Мінімум на кривій ДТГ підтверджує значну втрату маси в даному діапазоні температур.

Діапазон температур 400-700 К характеризується стабільністю термічних ефектів. Незначне зменшення маси зразка (~1,5 %) зумовлене виділенням сорбованих газів при утворенні мікропор та характеризується, в основному, розкриттям замкнутих пор та, відповідно, збільшенням питомого об'єму пор.

Окіл температури 700 К характеризується поглинанням енергії та частковим або повним вигоранням окремих вуглецевих частинок. При подальшому зростанні температури зменшується маса ВМ, що характеризує мінімум кривої ДТГ (рис. 2.5 (3)), ймовірно, пов'язаний з процесами розкладання та структурними змінами вуглецевого матеріалу.



Виходячи з аналізу кривих, отриманих при диференціально-термічному та термогравіметричному аналізі, термічна активація вуглецевого матеріалу проводилась при температурі 673 К.

Таким чином, з метою визначення оптимальної тривалості температурного впливу на формування пористої структури вуглецевого матеріалу, зразки серії *BK* піддавалися термічній модифікації протягом різного часу (маркування зразків подано в табл. 2.5).

Зразок	Час активації, хв						
	90	120	150	180			
BK1	BK11	BK12	BK13	BK14			
BK2	BK21	ВК22	BK23	BK24			
BK3	BK31	ВК32	BK33	BK34			
BK4	BK41	ВК42	BK43	BK44			
BK5	BK51	<i>BK52</i>	<i>BK53</i>	<i>BK54</i>			

Таблиця 2.5 – Маркування зразків для температурної активації

Подальше зростання часу температурної активації призводить до вигорання вуглецевого матеріалу.

Після активації всі зразки для визначення питомої поверхні заздалегідь дегазували у вакуумній камері із залишковим тиском 1,3 Па при температурі 453 К протягом 20 годин та визначали їх структурно-адсорбційні характеристики при температурі T = 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb cepiï Nova 2200e.

На рис. 2.6 зображені ізотерми адсорбції азоту для зразка *BK3* (як зразок з максимальною питомою поверхнею) при різних часах термічного окислення, ізотерми сорбції всіх інших зразків є подібними. Для порівняння на рисунку наведено криву адсорбції цього ж зразка до активації.



Рисунок 2.6 – Ізотерми сорбції ВМ:  $BK3 - \Box$ ,  $BK31 - \circ$ ,  $BK32 - \Delta$ ,  $BK33 - \diamond$ ,  $BK34 - \nabla$ 

Аналіз ізотерм адсорбції дає можливість як визначити питому площу поверхні, так і сумарний об'єм пор та розподіл пор за розмірами для пористих

вуглецевих матеріалів [160]. Для отримання розподілу пор за розмірами нами використовувалась ізотерма десорбції адсорбенту, оскільки десорбційна вітка ізотерми для того ж об'єму газу має менший відносний тиск, тобто використовуються менші енергії. Виходячи з цього, ізотерма десорбції, на нашу думку, ближча до істинної термодинамічної рівноваги. У всіх випадках аналізу розподілу пор за розмірами в якості адсорбата нами було використано азот. Для опису розподілу пор за розміром нами використовувався метод Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Літературні джерела [161] стверджують, що саме теорія капілярної конденсації найбільш чітко описує механізм адсорбції в порах. Розрахунок розмірів пор (рис. 2.7) при капілярній конденсації обчислюємо за допомогою рівняння Кельвіна:

$$RT \cdot ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\gamma V \cos\theta}{r},\tag{2.1}$$

де γ – поверхневий натяг рідини, V – молярний об'єм, θ – крайовий кут змочування і *R* – універсальна газова стала.

Для пор циліндричного виду, а саме, згідно [158], такі пори мають місце у вуглецевих матеріалах, при розрахунку розмірів мезопор використовують рівняння Кельвіна записане у вигляді:

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

де  $\gamma$  – поверхневий натяг азоту при 77 К (8,85 · 107 Дж/см3),  $V_L$  – його молярний об'єм (34,7 см3/моль), T – температура кипіння азоту (77 К),  $p/p_0$  – відносний тиск азоту,  $r_m$  – радіус пор за Кельвіном [160].

Радіус пор за Кельвіном  $(r_m)$  – це радіус, при якому в порах відбувається конденсація при відносному тиску  $p/p_0$ . Оскільки перед початком конденсації має місце деяка адсорбція на стінках пор,  $r_m$  не є істинним радіусом пор, тим більше, що при десорбції адсорбований шар залишається на стінках при випаровуванні. Істинний радіус пор обчислюється за рівнянням:

$$r_p = r_m + t, \tag{2.3}$$



Рисунок 2.7 – Розподілу пор за розмірами ВМ: *ВКЗ – а, ВКЗ1 – б, ВКЗ2 – в, ВКЗ3 – г, ВКЗ4 – д* 

де t – товщина адсорбованого шару. Цю статистичну величину t можна вважати рівною 3,54 ( $V_{ads}/V_m$ ), де 3,54 Å – товщина молекулярного шару азоту, а  $V_{ads}/V_m$  – відношення об'єму адсорбованого азоту при цьому відносному

тиску до об'єму, необхідного для створення суцільного моношару на непористому зразку такого ж складу [160].

Аналізуючи рис. 2.7, можна стверджувати, що зростання часу термічної обробки призводить до росту кількість нанопор, радіус яких рівний 1,5-2,5 нм.

Залежність об'єму пор від їх радіуса для отриманих нами ВМ в залежності від часу їх термічної обробки представлена на рис. 2.8.



Рисунок 2.8 – Залежність об'єму пор від радіуса для ВМ:  $BK3 - \Box$ ,  $BK31 - \circ$ ,  $BK32 - \Delta$ ,  $BK33 - \nabla$ ,  $BK34 - \diamond$ 

На рис. 2.9. наведено графік залежності питомої площі поверхні вуглецевих зразків від радіусу пор, який засвідчує те, що питома площа поверхні ВМ забезпечується порами з середнім радіусом 1,5 – 2,5 нм.



Рисунок 2.9 – Залежність питомої площі поверхні ВМ:  $BK3 - \Diamond$ ,  $BK31 - \nabla$ ,

 $BK32 - \Delta, BK33 - \circ, BK34 - \Box$ 

В табл. 2.6 приведено структурно-адсорбційні характеристики зразка *ВКЗ* при різному часі термічної обробки за температурі 673 К. Аналізуючи дані таблиці, відмічаємо, що після термічної обробки максимальною питомою поверхню володіє зразок ВКЗ (час обробки 180 хв).

Зразок	<i>t</i> термічної обробки, хв	$S_{BET}, M^2/\Gamma$	$S_{micro},$ $cM^2/\Gamma$	V <sub>Σ</sub> , cm <sup>3</sup> /Γ	V <sub>micro</sub> , cm <sup>3</sup> /Γ
ВКЗ	0	361	314	0,166	0,127
ВК31	90	581	523	0,283	0,184
ВК32	120	596	550	0,301	0,181
ВКЗЗ	150	625	591	0,312	0,195
ВК34	180	673	406	0,477	0,173

Таблиця 2.6 – Структурно-адсорбційні характеристики ВМ

Для дослідження закономірностей структурних змін внаслідок термічної активації отриманих нами вуглецевих матеріалів використовувався метод малокутового Х-променевого розсіювання (МКХР) [162]. Якщо криві МКХР для фрактальних матеріалів характеризуються наявністю двох і більше степеневих режимів зміни інтенсивності в залежності від величини хвильового вектора при представленні в подвійних логарифмічних координатах log I =  $f(\log q)$ , то згідно методу глобальних уніфікованих експоненціальностепеневих функцій, розробленого Бьюкейджем [163, 164], дана ситуація виникає в тому випадку, коли масово-фрактальний агрегат складається з частинок, які мають шорстку поверхню, тобто складаються з поверхневофрактальних частинок. Даний метод, згідно [165] ефективний для діагностики наносистем різного типу шляхом моделювання розсіяння багаторівневими фрактальними структурами, що в результаті підгонки модельних кривих до експериментальних визначають структурні параметри матеріалу, такі як тип фрактальних агрегатів (масові або поверхневі), фрактальну розмірність, розміри агрегатів і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Для опису довільного числа взаємозв'язаних структурних рівнів, використовують рівняння:

$$I(q) = \sum_{i=1}^{n} \left( G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3) \times \left\{ \left[ erf(qR_{g_i} / 6^{\frac{1}{2}}) \right]^3 / q \right\}^{-r_i} \right), \quad (2.4)$$

де  $G_i$  – коефіцієнт при співвідношенні Гінье для *i*-го рівня;  $B_i$  – коефіцієнт при члені Порода для степеневої залежності логарифма інтенсивності від логарифму хвильового вектора;  $P_i$  – експонента, яка визначає фрактальну розмірність агрегатів *i*-го рівня (для поверхневих фракталів  $3 < P_i < 4$ , для масових фракталів  $1 < P_i < 3$ );  $R_g$  – радіус обертання фрактального агрегату *i*-го рівня. Фрактальна розмірність масового фрактала рівна  $D_m = P_i$ , а фрактальна розмірність поверхневого фрактала –  $D_s = 6 - P_i$ .

Саме цей метод використовувався нами для дослідження структурних особливостей вуглецевих матеріалів до та після термічної активації. На рис. 2.10 подано дві криві в логарифмічну масштабі до (крива 1 – *BK3*) та після (крива 2 – *BK34*) термічної активації. Для більш якісного аналізу з карбонізованого зразка *BK3* було видалено участок q > 0,85 нм<sup>-1</sup>, оскільки



Рисунок 2.10 – Криві малокутового X-променевого розсіяння для ВМ (*BK3* (1), *BK34* (2))

помічено значний вклад ширококутового розсіювання. У термічно активованому зразку *BK34* збільшення розсіювання на найменших нанопорах призводить до маскування внеску ширококутового розсіювання.

Як стверджують автори [166], тип фрактальної агрегації та значення фрактальної розмірності визначаються за величиною кута нахилу лінійної ділянки. На приведеному рис. 2.10 такі лінійні ділянки спостерігаються для обох кривих (відзначені відрізками прямих) над якими вказані відповідні значення нахилів. Перехід між двома лінійними ділянками відповідає значенню хвильового вектора  $q\sim0,25$  нм<sup>-1</sup>. Саме цей перехід використовують для оцінки середніх діаметрів відповідних агрегатів  $d_s$ , за співвідношенням:  $d_s = 2 \cdot \pi/q$  [166].

Характеристики фрактальної агрегації досліджуваних матеріалів, визначених вищезгадуваними методами, представлені в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Структурні параметри пористої структури ВМ, отримані з кривих МКХР

Зразок	Тип фрактальної агрегації	d <sub>s</sub> , нм	D	S	
DV2	М	12.5	2,2	2,2	
DKJ	S	> 300	2,6	3,4	
DV21	М	13.9	1,25	1,25	
BK34	S	> 300	2,8	3,2	
Тип фрактальної агрегації: <i>S</i> – поверхневий фрактал, <i>M</i> – масовий фрактал,					
D – значення відповідної фрактальної розмірності, s – нахил прямолінійної					
ділянки криво	ої МКХР.				

Фрактальна розмірність зразків *ВКЗ* та термічно окисленого *ВКЗ4* становить 2,2 та 1,25, відповідно, що відповідає присутності поверхневих пор розмірами 12,5 та 13,9 нм. Дані матеріали характеризуються наявністю масових фракталів з радіусом обертання 5,4 нм та 6,5 нм. Аналізуючи дані рис. 2.10 та табл. 2.7 відмічаємо, що кут нахилу другої ділянки кривої свідчить про агрегатацію первинних часток. Таким чином, фрактальна розмірність утворених поверхнево-фрактальних агрегатів становить 2,6 та 2,8, відповідно, з розміром > 300 нм

Підтвердженням даних отриманих методом МКХР слугує аналіз структури отриманий за допомогою електронної мікроскопії карбонізованого та термічно активованого матеріалу.

При термічній активації карбонізованого вуглецевого матеріалу при температурі 673 К протягом 180 хв у ньому відкривається пориста структура (рис. 2.11) [167], на відміну від вихідного матеріалу, на поверхні якого спостерігалися тільки окремі виходи пор (див. рис. 2.1).





Рисунок 2.11 – Зображення поверхні ВМ (*BK34*)

Після проведення термічної активації карбонізованого матеріалу при різних температурах та різних часах витримки для всіх зразків спостерігається відкриття каркасної структури, що не спостерігалось після процесу карбонізації, при якому, імовірно, насамперед вигорають залишки органіки та відбувається їх вихід по порах внаслідок зовнішнього тиску. При термічній активації ж, імовірним є процес обгару зовнішньої поверхні матеріалу і, як наслідок, злиття декількох пор в одну та вигорання (розширенням) частин мікропор до розмірів мезопор. Відповідно, під час даного процесу має місце зміна питомої поверхні матеріалу в бік зростання та ріст загального об'єму пор.

При аналізі SEM-зображення поверхні вуглецевого матеріалу після термічної активації, можна стверджувати, що його внутрішня поверхня охоплена великою кількістю конусоподібних нанорозмірних пор. Згідно рис. 2.11, середній розмір основ цих пор коливається в діапазоні ~ 40-60 нм.

На рис. 2.12 проілюстровано мікроструктуру поверхні зразка *BK34* отриману за допомогою енергодисперсійного спектрометра та вказано ділянки з яких одержували дані про елементний склад поверхні вуглецевого матеріалу після термічної активації (табл. 2.8).



Рисунок 2.12 – Мікроструктура поверхні ВМ (*BK34*) (відмічені місця мікроаналізу)

Аналізуючи дані дисперсійного мікроаналізу (табл. 2.8) та порівнюючи їх з даними отриманими для цього ж зразка до термічної активації (табл. 2.3), слід відмітити, що термічна активація призводить до очищення поверхні від таких елементів як Mg, Ca, K. Такі елементи як Na та Si залишились в зразку на рівні фону. Fe виявлено тільки на білих включеннях, яких, в порівнянні з зразком *BK3*, є суттєво менша кількість. Кисень, в основному, виявлений на стінках мікропор та, як і Fe, поблизу білих включень.

1 uomi	ruomių 2.0 ro ikobini kindkienini unum nobepkin Diri (Diro 7)								
Спектр	C	0	Fe	Si	Na				
	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %	ат. %				
1	93,2	6,8	-	-	-				
2	94,3	5,7	-	-	-				
3	93,4	6,6	-	-	-				
4	93,1	6,9	-	-	-				
5	91,1	8,6	0,1	0,1	0,1				
6	89,3	10,4	0,1	0,1	0,1				
7	90,6	9,1	0,1	0,1	0,1				

Таблиця 2.8 – Точковий кількісний аналіз поверхні ВМ (*BK34*)

Виявлення сполук адсорбованих поверхнею вуглецевого матеріалу проводилось методом вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) на мас-MC-7201, спектрометрі який характеризується технічними такими параметрами: іонне джерело типу Пеннінга, що забезпечує первинний іонний струм іонів Ar<sup>+</sup> з енергією 3-5 кеВ і густиною ~5 мкА/мм<sup>2</sup>. Діаметр плями травлення становить 1-3 мм. Кут бомбардування первинними іонами відносно нормалі до поверхні зразків становить 45°. Тиск залишкових газів в комірці об'єкта (7÷8)·10<sup>-6</sup> Па, парціальний тиск робочого газу при робочому джерелі іонів (4÷12)·10<sup>-5</sup> Па. Аналізатор вибраний на основі монопольного масфільтру. ВІМС профілювання зводилося до реєстрації мас-спектрального сигналу від вибраних вторинних іонів як функції часу розпилення.

Аналіз елементного складу карбонізованого вуглецю (зразок *BK3*) та цього ж матеріалу після проведення термічної активації (зразок *BK34*) методом BIMC представлено у табл. 2.9 та табл. 2.10, відповідно. Дані табл. 2.9 свідчать про присутність в зразку *BK3* поверхневих сполук CH<sub>4</sub>, OH,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ , COOH,  $C_4H_8$ . Поряд з цим, ідентифіковано сполуки з сіркою та інші елементи виявлені мікрозондовим аналізом.

Порівнюючи результати аналізу мас-спектроскопічних досліджень вуглецевих матеріалів обох зразків можна стверджувати про модифікацію

Можливий склад (структура) іонів	I, %	m/z
Li, O (двозарядний іон)	10,8	7
С	8,4	12
$O, CH_4$	0,5	16
ОН	0,7	17
Са (двозарядний іон)	15,2	22
Na	12	23
Mg	11,2	24
Si, CO, $C_2H_4$	10,6	28
$CO_2, C_3H_8$	2,1	44
СООН	1,4	45
SO, CH <sub>3</sub> SH	1	48
Fe, $C_4H_8$	3,2	56

Таблиця 2.9 – Мас-спектр карбонізованого ВМ (ВКЗ)

структури поверхні, виходячи з утворення груп CH і CH<sub>2</sub>. Хочеться відмітити, що температурна активація призводить до майже повного видалення заліза Fe (56 а.о.м.). На нашу думку, цей процес відбувається ймовірно внаслідок того, що воно окислилося при термічній обробці або, ж, присутнє в малій кількості. Утворення після температурної активаціїї C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> і C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (53 та 54 а.о.м., відповідно) свідчить про те, що в зразку *BK3*, поряд з залізом Fe з 56 а.о.м., присутні структури C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Для зразка *BK34* має місце зменшення інтенсивності ліній числа груп СООН (45 а.о.м.).

Таолиця 2.10 – Мас-спектр термічно модифікованого ВМ (ВКЗ4)						
Можливий склад (структура) іонів	I, %	m/z				
С	8,4	12				
СН	9,8	13				
CH <sub>2</sub>	5,9	14				
O, CH <sub>4</sub>	0,5	16				
ОН	2,2	17				
Si, N <sub>2</sub> (повітря), СО	7,8	28				
CHO, $C_2H_5$	11,2	29				
СООН	0,7	45				
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	13,6	53				
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	4,4	54				

Таблиця 2.10 – Мас-спектр термічно модифікованого ВМ (*BK34*)

Утворення функціональних груп на поверхні було підтверджено проаналізувавши ІЧ-спектри карбонізованого вуглецю (зразок *BK3*) (рис. 2.13) та термічно активованого вуглецю (*BK32* та *BK34*) (рис. 2.14).



Рисунок 2.13 – ІЧ спектри поверхні ВМ (ВКЗ)

Спектри зразків вуглецевих матеріалів записані на приладі FT-IR Thermo Nicolet у режимі відбиття. Зразки змішувалися з КВг у співвідношенні 1:100. В зв'язку з дуже сильним поглинанням зразків спектри мають інверсний вигляд (рис 2.13). Смуги поглинання в діпазоні 3400-3500 см<sup>-1</sup>, що присутні практично на всіх спектрах, відповідають валентним коливанням фенольної та О-Н спиртової груп. Мода 3450 см<sup>-1</sup>, швидше за все, відноситься до коливань зв'язку О-Н груп, які належать до фізично адсорбованої води. У всіх інфрачервоних спектрах спостерігаються моди 2925 та 2850 см<sup>-1</sup>, що обумовлюють асиметричні та симетричні валентні С-Н коливання у групах CH<sub>2</sub>. Присутність О-Н груп на поверхні вуглецевих зразків підтверджується модою 1640 см<sup>-1</sup>. Для більш повного розуміння процесів, що відбуваються в вуглецевих матеріалах при збільшенні часу термічної активації, на рис.2.14 подано ІЧ-спектри для зразків *ВК32* та *ВК34*. Як видно з рисунка, при збільшенні часу термічного окислення інтенсивність моди 1455 см<sup>-1</sup>, що відповідає деформаційним коливанням CH<sub>2</sub> груп, зростає. З аналізу коливних мод в області 1150-700 см<sup>-1</sup> можна відзначити, що мода 1115 см<sup>-1</sup> відповідає



Рисунок 2.14 – IЧ спектри поверхні ВМ (BK32 - (a), BK34 - (b))

озонідам, мода 940 см<sup>-1</sup> – карбоксильним кислотним залишкам, діапазон мод 900-700 см<sup>-1</sup> – С-Н осциляцім фенольних груп.

#### 2.3 Сорбційні властивості термохімічно модифікованих вуглецевих матеріалів

В навколишньому середовищі, що являє собою багатофазну систему, широко поширені поверхневі явища. Внаслідок наявності нескомпенсованих силових полів такий розділ фаз має специфічні особливості. Фізичні (щільність, електропровідність, теплопровідність тощо) і хімічні (здатність до хімічної взаємодії) властивості речовини в безпосередній близькості від поверхні фазового поділу різняться від властивостей цього ж матеріалу в його об'ємі. Однією з найважливіших ознак матеріалу є адсорбція – здатність поглинати речовину з газового чи рідкого середовища, концентруючи її на поверхні твердого тіла (адсорбенту) [168, 169, 170, 171].

Виходячи з вищесказаного, саме вимірювання адсорбції газів дає змогу отримати інформацію про характеристики пористих матеріалів (величину питомої площі поверхні, об'єм та розподіл пор за розмірами).

При умові, що газ адсорбується твердим тілом, то кількість адсорбату буде прямо пропорційна масі цього тіла, а також залежатиме від температури *T*, тиску газу *p*, та природи адсорбенту і адсорбтиву:

$$n = f(p, T, ras, msepde mino),$$
 (2.5)

де *n* – кількість адсорбату, виражена в молях на грам речовини.

Для даного адсорбату при фіксованій температурі, рівняння (2.5) матиме наступний вигляд:

$$n = f(p), T, ra3, m Bepde mino.$$
 (2.6)

Якщо ж температура нижче критичної температури адсорбтиву, то рівняння (2.5) набуде вигляду:

$$n = f(p/p_0), T, газ, тверде тіло,$$
 (2.7)

де  $p_0$  – тиск насичених парів адсорбтиву.

Рівняння (2.6) і (2.7) називаються рівняннями ізотерм адсорбції. Вони виражають співвідношення між кількістю адсорбату і тиском при постійній температурі. Вигляду ізотерм адсорбції дає можливість робити висновки про площу поверхні, пористість адсорбуючого тіла і характер взаємодії між адсорбентом і адсорбатом.

На рис. 2.15 представлено ізотерми сорбції азоту термічно модифікованих зразків (зразки *BK14 – BK54*) при температурі активації 673 К з часом активації 180 хв. Ізотерми сорбції отримані при температурі 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb серії Nova 2200e. Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері із залишковим тиском 1,3 Па при температурі 453 К протягом 20 годин.

Всі ізотерми зразків представленої серії характеризуються наявністю петель гістерезису (тип H4 за класифікацією IUPAC [158]), який зазвичай пов'язують з капілярною конденсацією в мезопорах. Аналізуючи ізотерми сорбції ми можемо відслідковувати та контролювати вплив режимів термічної активації на формування пористої структури карбонізованого вуглецевого матеріалу. Даний аналіз дозволив нам розрахувати параметри пористої структури термічно модифікованого матеріалу при температурі активації 673 К з часом активації 180 хв (табл. 2.11).



Рисунок 2.15 – Ізотерми сорбції азоту для термічно окислених ВМ: *BK14* – □; *BK24* – •; *BK34* – ∆; *BK44* – ▼; *BK54* – ◊

модифікованого ВМ							
Папанатан		Зразок					
Параметри	BK14	BK24	<i>BK34</i>	<i>BK44</i>	BK54		
S <sub>BET</sub> , $M^2/\Gamma$	535	592	673	646	626		
$S_{micro}, M^2/\Gamma$	307	327	406	460	535		
$S_{meso}, M^2/\Gamma$	228	265	261	186	91		

0,477

0,173

36,3

0,304

63,7

1,757

0,388

0,195

50,3

0,193

49.7

0.990

0,317

0,227

71.6

0,09

28,4

0,396

0,454

0,137

30,2

0,317

69.8

2,314

0,405

0,176

43,5

0,229

56,5

1,301

V<sub>Σ</sub>, cm<sup>3</sup>/ $\Gamma$ 

 $V_{\text{micro}}, c M^3 / \Gamma$ 

 $V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$ , %

 $V_{\text{meso}}, cM^3/\Gamma$ 

 $V_{\text{meso}}/V_{\Sigma}$ , %

V<sub>meso</sub>/V<sub>micro</sub>

Таблиця 2.11 – Дані аналізу ізотерм сорбції термічно модифікованого ВМ

Як видно з отриманих даних, з ростом температури питома поверхня досягає свого максимуму для зразка карбонізованого при температурі 1073 К (зразок *BK34*) та становить 673 м<sup>2</sup>/г. Для даного зразка припадає і максимум загального об'єму пор, а от відносний вклад мікропор з загальний об'м пор зростає з ростом температури. Даний момент ми пов'язуємо з утворенням

нових пор та вигоранням приповерхневих часток і відкриттям закритих пор за рахунок доступу повітря до матеріалу під час його термічного відпалу.

На нашу думку, доцільним є порівняння структурно-сорбційних характеристик зразків до та після термічної активації. Виходячи з цього, на рис. 2.16 подано ізотерми сорбції азоту для зразків *BK3* і *BK34* [172]. Слід зауважити, що ізотерми сорбції для зразка *BK3* ілюструють поведінку інших карбонізованих зразків. Те саме стосується і термічно активованих зразків, для яких ізотерма зразка *BK34* ілюструє типовий вигляд інших ізотерм. Як згадувалось вище, вони відносяться до ізотерм II типу, яким характерна



Рисунок 2.16 – Ізотерми сорбції азоту для карбонізованого (*BK3* – □) та термічно активованого (*BK34* – ●) BM

полімолекулярна адсорбції [173]. Для активованих вуглецевих зразків спостерігається гістерезис в області високих відносних тисків ( $p/p_0 = 0,42-1,0$ ). Місце розходження кривих адсорбції і десорбції відбувається при  $p/p_0 \sim 0,42$ , де р і  $p_0$  – тиск пари адсорбату (азоту) і тиск насиченої пари азоту при 77 К, відповідно. Для карбонізованого матеріалу (зразок *BK3* (рис. 2.16)), окрім гістерезису, можна спостерігати і явище розбіжності кривих адсорбції і десорбції в області відносно низьких тисків. Дане явище носить назву гістерезису низького тиску. Літературні джерела [158] вказують на те, що

причин даного явища може бути декілька: це і набухання просторового високомолекулярного каркасу адсорбенту (в даному випадку вуглецевого матеріалу), необоротне утримування молекул адсорбату (тобто, азоту для нашого випадку) в порах, розмір яких близький до розміру молекул адсорбату, а також необоротна хімічна реакція адсорбату з адсорбентом.

Кількісна міра гістерезису ( $\Delta V_H$ ) для термічно модифікованого зразка *BK34* обчислювали як різницю об'ємів адсорбованого азоту, що визначали ізотермами десорбції ( $V_{de}$ ) і адсорбції ( $V_{ad}$ ) при р/р<sub>0</sub> = 0,7, тобто:  $\Delta V_H = V_{de}-V_{ad}$ . Дане явище спостерігається для зразків з розвинутою мезопористою структурою.

Оцінка гістерезису низького тиску ( $\Delta V_{LPH}$ ) для карбонізованих зразків, в яких це явище проявляється, розраховувалась при відносному тиску р/p<sub>0</sub> = 0,2:  $\Delta V_{LPH} = V_{de} - V_{ad}$ . Це характерно для зразків на поверхні яких присутній матеріал, що важко десорбується.

Виходячи з вищеотриманих ізотерм на рис. 2.17 представлено залежність прояву явища гістерезису в залежності від температури отримання вуглецевого матеріалу для карбонізованих і термічно активованих вуглецевих матеріалів. Як можна спостерігати на представленому рисунку, для карбонізованих вуглецевих матеріалів явище гістерезису формується в усіх діапазонах температур як для відносно низького, так і для відносно високого тиску, тобто величини  $\Delta V_{LPH}$  і  $\Delta V_{H}$  суттєво не відрізняються ( $\Delta V_{LPH} \approx 6$  см<sup>3</sup>/г,  $\Delta V_{\rm H} \approx 3$  см<sup>3</sup>/г). По іншому поводять себе термічно активовані зразки для яких гістерезис низького тиску практично відсутній і, відповідно, значення величини  $\Delta V_{LPH}$  практично близькі до нуля. Проте, явище гістерезису в області високих відносних тисків ( $p/p_0 = 0,42-1,0$ ) присутнє для практично всіх зразків, а значення величини  $\Delta V_H$  для зразків цієї серії при температурах 873-1173 К суттєво відрізняється від зразків серії ВКЗ (рис. 2.17). Для вказаного діапазону температур, параметр  $\Delta V_H$  для термічно активованих зразків стрімко росте з ростом температури та є максимальним при *T*~ 973 К. Подальше підвищення температури веде до зменшення величини  $\Delta V_{\rm H}$  та при температурі ~ 1273 К  $\varepsilon$  практично однаковий як для карбонізованих зразків, так і для термічно активованих. Розглядаючи дані зведеної табл. 2.12, можна стверджувати, що кількісна міра гістерезису  $\Delta V_{\rm H}$  вказує на розвиток мезопор для ВМ, оскільки максимум його при температурі ~ 973 К співпадає з максимальним розвитком мезопор.



Рисунок 2.17 – Залежність величини гістерезису від температури отримання ВМ:  $\Delta V_{LPH} BK3 - \blacksquare; \Delta V_H BK3 - \Box; \Delta V_{LPH} BK34 - \bullet;$  $\Delta V_H BK34 - \circ$ 

В табл. 2.12 представлено параметри пористої структури отриманого нами карбонізованого ВМ до та після термічної активації.

Питома площа поверхні обчислювалась нами за методом ВЕТ (Brunauer, Emmett i Teller). Рівняння Brunauer, Emmett i Teller пов'язує адсорбцію (*a*) речовини на поверхні з тиском пари (*p*) тієї ж речовини над поверхнею і описує полімолекулярну адсорбцію в інтервалі тисків від p = 0 до тиску насиченої пари адсорбованої речовини  $p_0$ . Коли тиск досягає  $p_0$ , починається конденсація речовини на поверхні з утворенням об'ємної фази. Модель ВЕТ ґрунтується на трьох важливих припущеннях [174]:

по-перше, слід вважати, що поверхня адсорбенту є однорідною та,
відповідно, всі адсорбційні центри енергетично еквівалентні;

- по-друге, адсорбційні центри заповнюють молекули адсорбату пошарово, причому молекули у всіх шарах, після першого, розглядаються як абсолютно ідентичні;
- по-третє, дана модель враховує тільки сили взаємодії між молекулами адсорбату і адсорбенту («вертикальні» сили) та ігнорує силами взаємодії між молекулами адсорбату на поверхні в даному адсорбційному шарі («горизонтальні» сили).

Насправді поверхні твердих тіл неоднорідні, а взаємодія молекул адсорбату з поверхнею значно зменшується з відстанню від поверхні. З природи міжмолекулярних сил випливає, що взаємодія адсорбат-адсорбат може бути значною у випадку, коли адсорбований шар повністю сформований і середня відстань між молекулами зменшується в порівнянні з їх розміром. Проте, незважаючи на всі ці припущення, рівняння ВЕТ дозволяє точно визначити питому поверхню речовин, що характеризуються ізотермами типу II та IV [174].

Найзручнішою формою рівняння ВЕТ для його застосування до експериментальних даних є:

$$\frac{1}{W[(p/p_0)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (p/p_0), \qquad (2.8)$$

де p – тиск газу,  $p_0$  – тиск його насиченої пари, W – маса газу, адсорбованого при відносному тиску  $p/p_0$ ,  $W_m$  – маса адсорбованої речовини, що утворює моношар, який покриває всю поверхню, C – константа ВЕТ, що відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбованому шарі і, отже, її значення характеризує взаємодію адсорбент-адсорбат.

Залежність  $1/W[(p/p_0)-1]$  від  $(p/p_0)$  має вигляд прямої з нахилом  $s = (C-1)/W_mCs = (C-1)/(W_mC)$ , що відтинає на осі ординат відрізок  $i=1/W_mCi = 1/(W_mC)$ . Розв'язок системи цих двох рівнянь дає  $W_m$  і C [174].

$$W_m = \frac{1}{s+i},\tag{2.9}$$

$$C = \frac{s}{i+1}.\tag{2.10}$$

Зацікавленість викликає маса моношару W<sub>m</sub>як засіб обчислення питомої площі поверхні. Загальна площа поверхні визначається за допомогою простого рівняння:

$$S_t = \frac{W_m N_A A_{cs}}{M},\tag{2.11}$$

де *N*<sub>A</sub> – число Авогадро, *М* – молярна маса адсорбату, *A*<sub>cs</sub> – площа поперечного перерізу молекули адсорбату [174].

Величину *A<sub>cs</sub>* для азоту визначили Emmett i Brunauer [174]. При цьому передбачалося, що розташування адсорбованих молекул на поверхні така ж, якою вона була б на плоскій поверхні, поміщеній в рідкий адсорбат без порушення структури рідини. Це припущення приводить до формули:

$$A_{cs} = f\left(M/(\rho N_A)^{\frac{2}{3}}\right),$$
 (2.12)

де f – фактор упаковки, який для 12 найближчих сусідів в рідині і 6 сусідів на плоскій поверхні дорівнює 1,091,  $\rho = 0,81$  г/см<sup>3</sup>. Тоді для азоту при 77 К отримуємо  $A_{cs} = 0,162$  нм<sup>2</sup>.

Визначивши загальну площу поверхні *S<sub>t</sub>* за формулою (2.11) і знаючи масу наважки *w* можна розрахувати питому поверхню *S* твердої речовини за рівнянням:

$$S = S_t / w. \tag{2.13}$$

Слід зазначити, що метод ВЕТ дає величину питомої поверхні, яка не відповідає істинній, якщо ізотерма належить до І, Ш або V типу. Ізотерми ІІ і IV типів придатні для аналізу методом ВЕТ, якщо константа *C* не надто велика (50-250 для більшості твердих тіл). Якщо величина *C* більша ніж нормальне її значення для даної системи газ-тверде тіло, то, можливо, що в досліджуваному зразку є мікропори, навіть якщо ізотерма належить до ІІ або IV типу [174, 175].

Як засвідчують дані табл. 2.12, з ростом температури карбонізації зростає і питома поверхня отриманих вуглецевих матеріалів для обох серій

зразків та набирає максимуму при *T*~1073 К. Так, питома поверхня S<sub>BET</sub> при вказаній температурі отримання для зразків серії *BK* є максимальною для зразка *BK3* (361 м<sup>2</sup>/г), а для термічно активованих зразків – зразок *BK34* (673 м<sup>2</sup>/г). При цьому для вказаної температури, значення питомої поверхні мікропор S<sub>micro</sub> для зразка *BK34* рівне 406 м<sup>2</sup>/г, а їх відносний вміст в загальний об'єм пор V<sub>micro</sub>/V<sub>Σ</sub> складає 36,3 %. Для серії термічно модифікованих зразків, отриманих при температурах карбонізації 1173-1273 К, питома поверхня S<sub>BET</sub> зменшується на ~ 7% в порівнянні з зразком з максимальною поверхнею.

Аналізуючи дані табл. 2.12, можна звернути увагу на те, що термічна модифікація призводить до збільшення питомої поверхні за рахунок збільшення кількості мезопор. Так, наприклад, для зразків *BK24* та *BK34* вклад мезопор в загальний об'м пор зростає в ~ 2,5 рази в порівнянні з зразками серій *BK*.

Пара-	Зразок									
метри	BK1	<i>BK14</i>	BK2	<i>BK24</i>	BK3	<i>BK34</i>	BK4	<i>BK44</i>	BK5	BK54
S <sub>BET</sub> , м <sup>2</sup> /г	337	535	342	592	361	673	206	646	46	626
$S_{micro}, M^2/\Gamma$	274	307	271	327	314	406	131	460	31	535
$S_{meso}, M^2/\Gamma$	83	228	42	265	43	261	75	186	15	91
V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	0,19	0,41	0,15	0,45	0,17	0,48	0,12	0,39	0,03	0,32
$V_{\text{micro}}, c M^3 / \Gamma$	0,11	0,18	0,11	0,14	0,13	0,17	0,06	0,20	0,02	0,23
$V_{micro}/V_{\Sigma}, \%$	61,3	43,5	75,2	30,2	76,5	36,3	45,9	50,3	48,5	71,6
$V_{meso}$ , $cM^3/\Gamma$	0,07	0,23	0,04	0,32	0,04	0,30	0,07	0,19	0,02	0,09
$V_{\text{meso}}/V_{\Sigma}, \%$	38,7	56,5	24,8	69,8	23,5	63,7	54,1	49,7	51,5	28,4
V <sub>meso</sub> / V <sub>micro</sub>	0,63	1,30	0,33	2,31	0,31	1,76	1,18	0,99	1,06	0,40

Таблиця 2.12 – Зведена таблиця параметрів пористої структури карбонізованого та термічно модифікованого ВМ

На рис. 2.18 представлено розподіл пор за розмірами термічно окислених ВМ. Розрахунок проводився за ізотермами десорбції, використовуючи метод ВЈН. Як видно з кривих розподілу, для всіх зразків цієї серії основний внесок в загальний об'єм пор роблять нанопори радіусом 1,8-2 нм.



Рисунок 2.18 – Розподіл об'єму пор за розмірами термічно окисленого ВМ:  $BK14 - \Box$ ;  $BK24 - \bullet$ ;  $BK34 - \Delta$ ;  $BK44 - \blacktriangledown$ ;  $BK54 - \Diamond$ 

Як згадувалось вище (рис 2.3), максимальна площа питомої поверхні характерна для зразка з серії *BK* отриманого при температурі 1073 К. Для термічно активованих зразків, максимальна питома площа поверхні теж спостерігається для матеріалу отриманого при 1073 К, який піддавався термічній активації при температурі 673 К протягом 180 хв. На нашу думку, доречною є порівняння параметрів пористої структури зразків *BK3* і *BK34* різними методами.

Початковою експериментальною основою для подальших теоретичних розрахунків та інтерпретацій є ізотерма сорбції (рис. 2.16) заданої маси зразків, тобто залежність кількості рівномірно сорбованого зразком азоту (за нормальних умов) від відносного тиску газоподібного азоту р/р<sub>0</sub>. З ізотерм, за

допомогою різних методів, визначались параметри пористої структури зразків *ВКЗ* і *ВКЗ4*. Ці дані подані в табл. 2.13.

Параметр	Зразки	Методи розрахунку									
		BET	L	BJH	DH	t–метод	DR	α <sub>s</sub> метод	НК	DA	SF
S, м <sup>2</sup> /г	BK3	361	442	_	_	_	_	_	_	_	_
	<i>BK34</i>	673	829	_	_	_		_	_	_	_
$S_{meso}, M^2/\Gamma$	ВКЗ	—	_	1,98	2,16	43,1	—	—	—	—	—
	BK34	—	—	232	237	261	—	—	—	—	—
${\displaystyle S_{micro}, \ M^{2}/\Gamma}$	BK3	—	_	—	_	318	452	—	—	—	_
	<i>BK34</i>	_	_	_	_	413	835	_	_	_	_
V <sub>micro</sub> , cm <sup>3</sup> /Γ	BK3	—	_	—	_	0,127	0,161	0,130	0,148	0,162	0,148
	<i>BK34</i>	_	_	_	_	0,173	0,297	0,188	0,284	0,322	0,285
$V_{\Sigma},$ $cM^{3}/\Gamma$	ВКЗ	0,166	_	0,005	0,005	_	—	_	_	_	—
	<i>BK34</i>	0,477	_	0,286	0,279	_	—	_	_	_	—
$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma},$ %	BK3	—	_	—	_	77	97	78	89	98	89
	<i>BK34</i>	—	_	—	_	36	62	39	60	68	60
d, нм	BK3	1,84	_	3,22	3,22	_	2,55	—	0,37	1,74	0,45
	<i>BK34</i>	2,84	_	3,89	3,89	_	1,86	_	0,37	1,22	0,45

Таблиця 2.13 – Параметри структури ВМ (ВКЗ та ВКЗ4)

Питома площа поверхні s обчислювалася нами за допомогою багатоточкового методу ВЕТ при лінійному графіку залежності  $1/[W(p_0/p)-1]$  від  $p_0/p$  в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення  $p_0/p$  в межах від 0,05 до 0,35 та складає 361 м<sup>2</sup>/г і 673 м<sup>2</sup>/г для зразків *BK3* і *BK34*, відповідно. Для зразка *BK34* питома площа поверхні S приблизно в 2 рази перевищує питому площу зразка *BK3*, як видно з наведених даних, за рахунок збільшення загального об'єму пор, який приблизно в 3 рази перевищує відповідні значення 0,477 см<sup>3</sup>/г для зразка *BK34* та 0,166 см<sup>3</sup>/г для зразка *BK3* (обчислено при  $p/p_0 = 0,99$  в припущенні, що всі пори заповнені рідким адсорбатом). Також, слід відмітити, що термічна модифікація призводить до зростання ефективного діаметру пор.

Проте, потрібно зауважити, що автори [158, 174, 175, 176] вказують на некоректність застосовування методу ВЕТ для дослідження мікропористих зразків, оскільки при визначенні питомої площі поверхні та об'єму пор за
розмірами даний метод обмежує вклад мікропор в загальний об'єм пор, а, відповідно, і при визначенні питомої площі поверхні. Тому, для підтвердження істинності значень параметрів пористої структури досліджуваних об'єктів, які містять мікропори, в комерційних приладах типу Autosorb та інших аналогах широко використовуються L-, DR-, t- та α<sub>s</sub>-методи.

Метод Langmuira (L-метод) дозволяє визначити питому площу поверхні по ізотермі І типу за рівнянням Langmuir [177], яке є окремим випадком рівняння ВЕТ та описує моношарову адсорбцію. Рівняння (2.7) можна переписати у вигляді [174]:

$$\frac{p/p_0}{W} = \frac{1}{CW_m} + \frac{p/p_0}{W_m},$$
(2.14)

де W – маса адсорбату при деякому  $p/p_0$ ,  $W_m$  – маса моношару, C – адсорбційний коефіцієнт Langmuir. Рівняння 2.14 описує пряму в кординатах  $(p/p_0)/W_m$  від  $(p/p_0)$ . По нахилу прямої розраховується маса моношару [158, 177]. Як видно з табл. 2.13, розрахунок значення питомої площі поверхні даним методом, для досліджуваних зразків *BK3* і *BK34*, дає дещо вищі результати (~440 м<sup>2</sup>/г і 820 м<sup>2</sup>/г, відповідно), ніж розрахунок методом BET.

У випадку коли в досліджуваних зразках присутні всі типи пор (мікро-, мезо- та макропори) для оцінки об'єму мікропор зазвичай використовують tметод (Halsey), в якому визначають окремо площу поверхні мікропор і зовнішню поверхню. Для цього вихідну ізотерму сорбції перебудовується як функцію нової змінної t, при цьому t-графік представляє собою залежність об'єму адсорбованого газу від товщини адсорбційної плівки t. Величина t називається статистичною товщиною адсорбційної плівки та задається емпіричними рівняннями de Boer (2.15) або Halsey (2.16) [178].

$$t_B[\mathbf{A}] = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)}\right)^{\frac{1}{2}},$$
(2.15)

$$t_{H}[\mathring{A}] = 3,54 \left(\frac{5}{-2,303\log(p/p_{0})}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
 (2.16)

На практиці статистичну товщину адсорбційної плівки зручно визначати за наступним виразом:  $t = (W/W_{mono})\sigma$ , де W – кількість адсорбованої пари, що залежить від відносного тиску  $p/p_0$ ;  $W_{mono} - \epsilon M \kappa i c T b моношару на поверхні$ даного зразка; σ – мономолекулярна товщина адсорбційної плівки (для азоту при Т = 77 К приймається рівною 0,354 нм [158]). Як стверджують автори [179, 180], розраховані таким чином значення для статистичної товщини адсорбційної плівки добре корелюються навіть для тих зразків, які відрізняються хімічною природою поверхні. Проте, згідно [180], для вуглецевих адсорбентів, насамперед сажі, автори рекомендують використовувати вираз для визначення величини *t* запропонований в стандартах ASTM D-6556-01 [181].

За тангенсом кута нахилу прямої, що відсікається на осі ординат при екстраполяції лінійної частини графіка, розраховують величину зовнішньої питомої поверхні:

$$S_{t} = \frac{V_{ads}^{STP} \cdot 15,47}{t(A)},$$
 (2.17)

де  $V_{ads}^{STP}$  — об'єм адсорбованого газу, розрахований за нормальних умов; коефіцієнт 15,47 виникає при переході об'єму газу в об'єм рідини. За відрізком, який відсікається на осі ординат при екстраполяції лінійної частини графіка для мікропористих зразків розраховують об'єм мікропор V<sub>micro</sub>.

На рис. 2.19 приведено *t*-графік для адсорбції азоту зразка *BK34*. Розрахунок показав, що величина поверхні мікропор рівна 261 м<sup>2</sup>/г, що корелює з даними обчисленими за допомогою методу BJH – 232 м<sup>2</sup>/г.

Характерним для *t*-методу є нехтування об'ємним заповненням мікропор, оскільки вважається, що воно відбувається при значно менших відносних тисках газоподібного азоту при малій статистичній товщині адсорбційного шару. Саме тому, автори [182] пропонують перевірку коректності отриманих результатів розрахованих *t*-методом порівнювати з

результатами, отриманими α<sub>s</sub>-методом і методом DR, який базується на теорії об'ємного заповнення мікропор.



Рисунок 2.19 – *t*-графік для адсорбції азоту ВМ (*BK34*)

Слід відмітити, що порівняння величини питомої поверхні різними методами розрахунку параметрів пористої структури, такими як BET-, DR-, DFT- та t-методом, для термічно активованого вуглецевого матеріалу зразка *BK34* досить близькі за значенням і знаходяться в діапазоні S = 609-674 м<sup>2</sup>/г. Даний факт вказує на те, що використані нами методи є припустимими для розрахунку визначення площі поверхні активованого вуглецю із рослинної сировини. Даний факт підтверджується і авторами [158], які стверджують, що для мікропористих матеріалів існує хороша узгодженість параметрів t-методу з методом BET, оскільки в обох методах використовують теорію визначення питомої поверхні матеріалу, яка полягає в попередньому заповненні мікропор адсорбатом на мономолекулярному рівні.

Зауважимо, що результати отримані після корекції ізотерм сорбції азоту на величину об'єму мікропор, розраховані за DR-методом, відрізняються від результатів отриманих t-методом та методом BET. Дані ізотерми в роботі не наводяться, проте значення питомих поверхонь розраховані за даними ізотермами приведені в табл. 2.13. Дані результати істотно відрізняються від значень зовнішньої питомої поверхні, визначених за t-методом та за методом ВЕТ.

Слід відмітити, що класичні теорії, такі як Дубініна-Радушкевича (DR) і Дубініна-Астахова (DA) [182], а також напівемпіричні підходи, такі як метод Horvath-Kawazoe (HK) [183] та Saito-Foley (SF) [184], метод Barrett-Joyner-Халенди-Halenda (BJH) не дозволяють повністю описати заповнення мікропор і вузьких мезопор [161], при цьому питомі площі поверхонь обчислені згаданими методами є меншими, оскільки при обчисленнях не враховується площа мікропор, а згадані методи використовуються для визначення об'єму мезо- і макропор, а також розподілу їх за розмірами.

Хочеться зауважити, що аналогічна картина спостерігається також при визначенні як загального об'єму пор, так і об'єму мікропор. Як видно з приведеної табл. 2.13, методи ВЈН і DH дають нижчі значення загального об'єму пор V<sub>Σ</sub> (0,286-0,279 см<sup>3</sup>/г), ніж значення обчислене при  $p/p_0 = 0,99$ . Методи HK і SF дають дуже близькі значення об'єму мікропор V<sub>micro</sub>  $\approx 0,28$  см<sup>3</sup>/г, не дивлячись на те, що перший передбачає наявність у матеріалі щілиноподібних пор, а другий – циліндричних. Приблизно аналогічні результати значень об'єму мікропор можна спостерігати при визначенні вказаних параметрів методами DR- і DA (табл. 2.13). Частка мікропор по відношенню до загального об'єму пор V<sub>Σ</sub>, визначена за DA-, DR-, SF- та HK-методами, становить 60-68 %. А от відношення мікропор до загального об'єму пор V<sub>тісго</sub>/V<sub>Σ</sub>, отриманих t- і  $\alpha_s$ -методом, дають нижчі результати. Проте, ряд авторів [185, 186] для визначення параметрів пористої системи активованих вуглецевих матеріалів і вуглецевих нанотрубок використовують саме ці методи.

На нашу думку, відмінність, що отримана в об'ємах мікропор, визначених для одного і того ж зразка t-методом, α<sub>s</sub>-методом, DR- та DAметодами, пов'язана, імовірно, з тим, що крім мікропор, мезопори також вносять вклад у визначений об'єм, збільшуючи отримані значення об'єму мікропор V<sub>micro</sub>. Підтвердження нашого припущення для декількох зразків активованого вугілля висловлюють також автори [186, 187, 188], в яких аналогічна картина спостерігається при порівняння значень об'єму мікропор, отриманих різними методами. Для більшості вуглецевих матеріалів параметри пористої структури, зокрема значення об'єму мікропор, отримані методом сорбції та визначені за t- і  $\alpha_s$ -методом, перевищують відповідні величини, розраховані за методом DR. Згідно вищевказаних літературних джерел ці зразки містять мікропори, але не мають мезопор. У той же час для вуглецевих матеріалів, в яких окрім мікропор присутні також і мезопори, на кшталт тих, що отримані нами, спостерігається зворотне співвідношення: значення об'єму мікропор, визначені за методом DR, більші значень, розрахованих t- і  $\alpha_s$ -методом. Це можна пояснити також тим, що DR-метод враховує як мікропори, так і мезопори.

Ефективний середній діаметр пор для зразка *BK34*, отриманий методами BJH і DH, однаковий і дорівнює 3,89 нм. Хоча, слід відмітити, що діаметр, розрахований методом DR, є значно меншим (1,86 нм). Ще нижчі значення ефективного діаметру пор, які за метричним порядком наближаються до дефектів тривимірного каркасу твердого тіла, зокрема, вакансій, отримані нами за допомогою HK-методу (d = 0,3 нм). Ефективний середній діаметр пор, розрахований методом SF теж дає середні значення величини діаметру, що менші, ніж для ультрамікропор (d  $\leq$  1,4 нм). Хоча, слід сказати, що на нашу думку, малоймовірно, що пористість отриманих нами матеріалів представлена тільки такими порами.

Автори [185] для оцінки розподілу пор за розмірами для аналогічних вуглецевих матеріалів використовують ізотерми десорбції отримані методом ВЈН. На рис. 2.20 наведено криві залежності об'єму пор від їх діаметру для отриманих нами зразків *BK3* та *BK34*. Як видно з рис. 2.20 термічна активація суттєво змінює залежність загального об'єму пор від їх діаметру. Виходячи з вищесказаного, можна сказати, що термічна активація карбонізованого матеріалу рослинної сировини сприяє збільшенню об'єму пор всіх розмірів та сприяє розвитку, як мікро-, так і мезопор, які необхідні для генерації енергії в гібридних системах накопичення енергії, а також розвиває пори діаметром в околі 4 нм [172].



Рисунок 2.20 – Криві залежності об'єму пор від діаметра для ВМ: 1 – *BK3*; 2 – *BK34* (розраховано методом ВЈН)

Інший підхід до опису ізотерм адсорбції і розподілу розміру пор для мікропористих матеріалів заснований на квантово-механічних розрахунках. Суть його полягає в побудові теоретичних ізотерм для різних пар мікропористий адсорбент-адсорбат. Розрахунки проводять з використанням теорії Монте-Карло (Grand Canonical Monte Carlo) або теорії функціональної густини (Density Functional Theory, DFT). Дані методи широко використовуються для опису мікро- та мезопористих вуглецю, силікагелю, цеолітів [189].

Нами також було використано MP- і DFT-методи для дослідження розподілу мікропор за розмірами. На рис. 2.21 наведено розподіл мікропор за розмірами отриманий MP-методом. Проаналізувавши графік, можна стверджувати про те, що термічне окислення призводить до формування пор діаметром < 2 нм (рис. 2.21) з максимумом в околі 0,75 нм.

Для отримання розподілу пор за розмірами, для обох серій зразків отриманих нами був використаний DFT-метод, в якому враховуються фундаментальні молекулярні параметри, які характеризують взаємодії газ - газ і газ - тверде тіло в адсорбційній системі. На рис. 2.22 у вигляді набору

гістограм представлені результати обчислення розподілу пор за розмірами методом DFT.



Рисунок 2.21 – Розподіл мікропор за розмірами для ВМ: *ВКЗ* – □; *ВКЗ4* – ○ (розраховано МР-методом)

Слід відмітити, що за допомогою DFT-методу можна отримати не тільки розподіл пор за розмірами, але і визначити величину питомої поверхні (табл. 2.14). Аналізуючи дані, представлені на рис. 2.22 та в табл. 2.14, можна



сказати, що для зразка *BK3* питома площа поверхні ( $S_{пит} = 295 \text{ м}^2/\Gamma$ ) та загальний об'єм ( $V_{\Sigma} = 0,146 \text{ см}^3/\Gamma$ ) пор представлений тільки мікропорами діаметром d ~ 1,3 нм. Термічна модифікація, для зразка отриманого при 1073 К, при температурі 673 К протягом 180 хв (зразок *BK34*) призводить до розвитку мікропор ( $V_{\Sigma} = 0,221 \text{ см}^3/\Gamma$ ) діаметром d ~ 1,25 нм та утворенню мезопор діаметром d ~ 4 нм. Внаслідок цього, зростає і значення питомої площі поверхні отриманого матеріалу приблизно в 2 рази.

Таблиця 2.14 – Структурно-адсорбційні характеристики ВМ (розрахунок за DFT-методом)

Зразок	Параметри						
	S, м²/г	V <sub>Σ</sub> , cm <sup>3</sup> / $\Gamma$	$V_{micro}, c M^3/\Gamma$	$S_{micro}, M^2/\Gamma$	d, нм		
ВКЗ	295	0,146	0,146	295	1,29		
<i>BK34</i>	609	0,426	0,221	522	3,97		

Слід відмітити, дані отримані методами МР (рис. 2.21) і DFT (рис. 2.22) дещо відрізняються. На нашу думку, така різниця обумовлена відмінністю в фізичних моделях, які стоять в основі цих двох методів. Проте, можна зауважити, що якісно обидва методи підтверджують той факт, що технологічна операція термічної активація сприяє як розвитку пор певного розміру, так і, внаслідок цього, призводить до зростання значення питомої площі поверхні отриманих вуглецевих матеріалів.

### 2.4 Питома електропровідність нанопористого термохімічно окисленого вуглецевого матеріалу

Оптимальна кореляція між електричним опором і розподілом пор за розмірами електродного матеріалу призводить до зростання питомих енергетичних характеристик як симетричних електрохімічних конденсаторів, так і систем гібридного типу. Для зменшення внутрішнього опору вуглецевих електродів використовують струмопровідні добавки, зокрема терморозширений графіт [190] чи за допомогою допування поверхні металами [191]. Максимальна щільність струму і питома потужність як ЕК, так і ГЕК, є обмежені внутрішнім електричним опором, який є сумою електричного та іонного опорів. Іонний опір в основному залежить від іонної провідності електроліту, співвідношенням між розмірами активних та транспортних пор, товщини електроду, а також сепаратора. Під час заряд/розрядного процесу ефективним фактором також є концентрація іонів поблизу поверхні електрода. Що ж стосується електричного опору, то він в основному залежить від площі контактної поверхні між частинками матеріалу електрода та контактами між струмовідводом і електродом, а також між струмовідводом і корпусом.

Дослідження електроопору вуглецевого матеріалу проводилось нами наступним чином: карбонізовані зразки серії *ВК*, отримані в діапазонах температур 873 – 1273 К, подрібнювалися до фракції 0,25 мм. За допомогою установки представленої на рис. 2.23 вимірювали залежність електроопору даного матеріалу в залежності від напруження стиснення при дії зовнішньої сили *P*. Розрахунок похибок непрямих вимірювань проводили за схемою, приведеною авторами [192].



Рисунок 2.23 – Установка для визначення електроопору ВМ. 1 – пресформа; 2 – оптиметр; 3 – відвідні електроди; 4 – вольтметр; 5 – джерело живлення постійного струму; 6 – еталонний опір

Рис. 2.24 ілюструє залежність питомого електроопору подрібненого вуглецевого матеріалу серії *BK* в залежності від напруження стиснення при дії зовнішньої сили. Як бачимо, питомий опір при збільшенні прикладеного тиску спадає, що є логічними, оскільки збільшується і площа дотику частинок між собою, тобто площа контакту. Поряд з цим, питомий опір також спадає і при рості температури карбонізації матеріалу, а при температурі 1073 К відбувається стрімке його зменшення. Подальше збільшення температури, знову ж таки призводить до слабкого зменшення його питомого опору. Ми поділяємо думку авторів [193], які стверджують, що найбільш ймовірно, що після температури 1073 К збільшується вміст sp<sup>2</sup> зв'язаного вуглецю і, саме це, призводить до зменшення його питомого опору.



Рисунок 2.24 – Залежність питомого електроопору карбонізованих ВМ від тиску пресування (*BK1 – 1*, *BK2 – 2*, *BK3 – 3*, *BK4 – 4*, *BK5 – 5*)

На рис. 2.25. наведено залежність питомого опору карбонізованого вуглецевого матеріалу серії *ВК* від температури карбонізації [194]. Тиск пресування 1,5 МПа.

Факт різкого падіння електричного опору вуглецевого матеріалу отриманого при температурі 1073 К ще раз підтверджує те, що саме цей зразок буде цікавий для подальших досліджень та при формуванні електродів ГЕК. Утворення на поверхні ВМ кисневих функціоналів та зміна в самій структурі вуглецевих частинок обумовлюють зростання питомого опору практично всіх зразків з часом термічного окислення, оскільки, як відомо [193], що саме завдяки формування кисневих функціоналів на границях графітових фрагментів зростає бар'єр при переносі електронів.



Рисунок 2.25 – Залежність електроопору ВМ від температури карбонізації (тиск пресування 1,5 МПа).

На рис. 2.26 приведено залежність питомого електроопору від сили зовнішнього тиску для серії *ВКЗ* термічно активованих зразків.



Рисунок 2.26 – Залежності електроопору від тиску пресування для ВМ: *BK3 – 1*, *BK31 – 2*, *BK32 – 3*, *BK33 – 4*, *BK34 – 5* 

Отже, в подальшому у якості активного матеріалу для макетів ЕК використовувався вуглецевий матеріал отриманий при температурі карбонізації 1073 К та часі окислення при температурі 673 К 180 хв (зразок *BK34*). Тиск пресування при формуванні електродів складав 1,5 МПа, оскільки, як видно з рис. 2.26, подальше збільшення тиску є недоцільним з огляду на практично незмінний питомий опір при його збільшенні.

### 2.5 Кінетика накопичення заряду системи вуглецевий електрод/ електроліт

Гібридні системи накопичення електричної енергії, як згадувалось вище, цікавлять розробників в тому плані, що в таких системах є можливість використати один з електродів як ідеально поляризований, а інший – як електрод батарейного типу, для того щоб на ньому відбувалися фарадеївські процеси. Даний процес для таких систем дозволяє збільшити робочу напругу пристроїв на основі водних електролітів [195, 196]. За даними ряду авторів [47, 197], робоча напруга таких пристроїв досягає 1,8 – 2 В, що суттєво може збільшити їх питомі енергетичні характеристики. Електролітами, що мають всі умови для використання в таких пристроях, є ті, в яких використовуються водні розчини солей, зокрема Li, Na, К [198, 199, 200]. Підтвердженням цього, згідно [201], є те, що електрохімічна система, в якій у якості фарадеївського електроду використовувалась літій-марганцева шпінель в водному 1 М розчині Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, може досягнути питому густину енергії до 30 Дж/кг. Ще одним варіантом збільшення питомих енергетичних характеристик електрохімічних конденсаторів є застосування в них апротонних електролітів. Щоправда, слід зазначити, даний технологічний процес ускладнений формуванням самої системи. Окрім цього, питомий опір апротонних, в порівнянні з водними, перевищує вказаний параметр в декілька разів.

Дослідження циклічної залежності струму, який проходить через електрохімічну комірку та залежить від кількості заряду, здійснювалось методом циклічної вольтамперометрії. Зміну кількості заряду  $\Delta Q$ , в такому випадку, обчислюють як:  $\Delta Q = C \cdot \Delta E$ , де C – величина ємності,  $\Delta E$  – величина зміни потенціалу на обкладках. З врахуванням швидкості розгортки, яку визначають як  $s = \frac{\Delta E}{\Delta t}$ , величину струму визначають:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{C \cdot \Delta E}{\Delta t} = s \cdot C.$$
 (2.18)

Даний вираз вказує на те, що величина струму *I* буде залежати від величини ємності та швидкості і напряму розгортки потенціалу. Як бачимо, за допомогою методу циклічної вольамперометрії можна отримати інформацію не тільки про ємність заряду/розряду, але й про потенціал, степінь оборотності струмоутворюючих реакцій та їх кінетику [202].

З метою дослідження поведінки отриманих нами вуглецевих матеріалів в водних електролітах та подальшим використанням їх в гібридних системах накопичення електричної енергії, був проведений експеримент з вивчення електрохімічної поведінки його в якості поляризованого електрода [203, 204, 205]. Електроди формувались з суміші активного матеріалу (зразок *BK34*), струмопровідної добавки та зв'язуючого матеріалу у співвідношенні 75:20:5, відповідно. Визначення параметрів матеріалу сформованої електрохімічної системи отримували потенціодинамічним та хронопотенціометричним методами на імпедансному спектрометрі фірми *Autolab PGSTAT* (Netherlands) за допомогою двохелектродної схеми поданої на рис. 2.27. В якості

електроліту використовувались 0,5 М водні розчини солей Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Рис. 2.28 ілюструє циклічні вольтамперограми для зразка *BK34* В потенціалів 0 - 1 B. інтервалі В холі проведення досліджень можливість £ виявлення двох основних типів електрохімічних процесів: 1) характер заряду/розряду ПЕШ (в цьому випадку форма кривої є



Рисунок 2.27 – Схема комірки для дослідження ЕК та ГЕК: 1 – електроди; 2 – сепаратор; 3 – струмовідводи; 4 – ізоляційна кришка

прямокутною); 2) фарадеївські процеси або процеси масопереносу (в цьому випадку на потенціодинамічній кривій присутні гострі піки) [206]. При швидкості сканування 1 мВ/с показано, що для всіх електролітів форма кривих є симетрична, майже прямокутна без помітних піків, характерна для ємнісної системи. Оцінка питомої ємності ВКЗ4 у всіх електролітах при низьких швидкостях (до 8 мВ/с) не показує значних відмінностей. Із збільшенням швидкості сканування форма кривих починає відхилятись від ідеальної Цей факт пояснюється прямокутної. нами зменшенням рухливості сольватованих іонів в порах малого діаметру (так звані «робочі» пори). Виходячи з цього, послідовність значень ємності у вибраних нами електролітах змінюється наступним чином Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Рисунок 2.28 – Вольтамперограми системи *BK34* / електроліт (s = 1 мB/c; 1 – 0,5M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2– 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – 0,5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Ряд авторів [47, 173, 179, 201, 207], підтверджують наші дослідження в плані використання та енергоємнісних переваг при використанні літійвмісних водних електролітів (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiOH, LiCl) навіть попри те, що катіони Na<sup>+</sup> і K<sup>+</sup> володіють меншими розмірами та є менш сольватованими, ніж Li<sup>+</sup> проте їх інтеркаляція в електродний матеріал є легшою, ніж Na<sup>+</sup> або K<sup>+</sup>. Окрім цього, з натрій- і калійвмісних водних розчинів електролітів, на думку авторів [208],

на відміну від літійвмісних водних розчинів, проходить інтеркаляція протонів, а не інтеркаляція Na<sup>+</sup> або K<sup>+</sup>.

На нашу думку, з метою застосування в подальших експериментах катода ГЕК на основі отриманого нами вуглецевого матеріалу, є доцільним аналіз його поведінки у водному розчині електроліту Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> різної молярності (0,5 M, 1 M, 2 M, 3 M та насичений водний розчин) в симетричних системах [198]. Рис. 2.29 демонструє вольт-амперні залежності отриманого нами вуглецевого матеріалу в 2 M водному електроліті Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при різних швидкостях сканування. Аналізуючи рис. 2.28 та рис. 2.29 (а), слід відмітити, що при невеликих швидкостях сканування для всіх досліджуваних нами електролітів, криві мають симетричну, близьку до прямокутної форму. Даний факт вказує на те, що процеси проходять без окисно-відновних реакцій, оскільки наявність піків вказувала б на фарадеївські процеси, які проходять в системі. Збільшення швидкості сканування, як видно з рис. 2.29 (б), призводить до відхилення від прямокутної форми кривих, що на нашу думку, а також на думку авторів [47, 201, 207], трактується зменшенням часу, який потрібен для переміщення сольватованих іонів транспортними порами.



Рисунок 2.29 – Вольтамперограми системи BK34 / 2 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ((a) – s = 1, 2 мB/c, (б) s = 5, 8, 10, 20, 30, 40 мB/c (стрілка вказує напрямок зростання s).

Питома ємність отриманого нами вуглецю серії ВКЗ4 в залежності від швидкості сканування була розрахована з отриманих вольтамперних кривих за формулою:  $C = \Delta I/2sm$ , де  $\Delta I$  – різниця величини струму анодної та катодної гілок вольтамперограми; *s* – швидкість сканування; *m* – активна маса електрода. Отримані результати розрахунків дозволили нам побудувати графік залежності питомої ємності зразка ВКЗ4 від швидкості сканування в усіх досліджуваних нами електролітах (рис. 2.30). Аналізуючи отримані дані слід відмітити, що максимальна питома ємність спостерігається для зразків в насиченому водному розчині солі  $Li_2SO_4$  при швидкостях сканування 1-2 мB/с. Даний факт характерний для низьких швидкостей сканування, оскільки низька швидкість заряду, а також велика концентрація іонів електроліту, дозволяє отримати необхідний час для формування ПЕШ. Максимальна питома ємність отриманого нами матеріалу при відносно низьких швидкостях сканування (до 30 мB/c) спостерігається у 0,5М водному розчині солі  $K_2SO_4$ . На нашу думку, це все ж таки забезпечується малими розмірами іонів К<sup>+</sup>. Однак, при використанні 3 М водного розчину солі Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> величина питомої ємності є достатньо високою, завдяки, в першу чергу, рухливості іонів електроліту та оптимального їх співвідношення. Швидкість сканування понад 20 мВ/с



Рисунок 2.30 – Криві залежності питомої ємності *BK34* від швидкості сканування *s* (• – 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ▲ – 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, для Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: ■ – 0,5 M,  $\nabla$  – 1 M,  $\Diamond$  – 2 M,  $\circ$  – 3 M, ► – насичений)

характеризується зменшенням питомої ємності для всіх видів застосовних нами електролітів, що характерно, згідно літературних джерел [208, 209], для всіх вуглецевих матеріалів та пов'язано з невеликою рухливістю іонів в робочих порах при формуванні ПЕШ. Наявність в отриманому нами матеріалі BK34 кількості мезопор, які б, на нашу думку, мали забезпечувати вільний доступ іонів використовуваних електролітів до мікропор є, напевно, недостатньою. Відповідно до цього, високі швидкості сканування не дозволять в повній мірі створенню ПЕШ в усіх доступних мікропорах, що призводить до зменшення питомої ємності.

Для симетричних електрохімічних конденсаторів цікавою, як стверджують автори [209, 210], є залежність питомої ємності матеріалу та спаду напруги в залежності від струму розряду (рис. 2.31). Саме на наявність омічного опору електрохімічного конденсатора, за даними авторів [209],

вказує скачок спаду напруги при наявності сталого струму розряду та розраховується хронопотенціометричним методом. Суть цього методу дослідженні зміни полягає В потенціалу електродного 3 часом. Значення струму при цьому € контрольованим та знаходиться В 1÷50 мА. Даним межах методом користуються для оцінки стабільності



роботи матеріалу електродів та визначенні енергоємнісних характеристик системи вцілому. На рис. 2.31 подано заряд/розрядну криву, якою користуються, для визначення питомих енергетичних характеристик електрохімічних систем таких як: питома ємність (мА·год/г), питома енергія (Вт·год/кг) та питома потужність (Вт/кг).

Омічний опір *R* електрохімічної системи визначається за величиною різкого скачка напруги при постійному струмі розряду. Даний скачок напруги

 $\Delta U_R = IR$  обчислюється точкою перетину в момент після закриття розрядного кола між лінійно екстрапольованою кривою напруги з віссю часу. Наявність більш як 20 % спаду напруги від максимальної вказує на необхідність зменшення струму розряду. Саме цей факт зумовив обмеження струму розряду для наших досліджень на рівні 50 мА, оскільки, як видно з рис. 2.32 (а), подальше його збільшення призводило до більш як 20 %-го



Рисунок 2.32 – Залежність питомої ємності ВКЗ4 (а) та спаду напруги (б) від розрядного струму (електроліт Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  $\Box - 0,5$  M,  $\circ - 1$  M,  $\Delta - 2$  M,  $\nabla - 3$  M,  $\Diamond -$  насичений)

спаду максимальної напруги при розряді, тобто високому внутрішньому опору нашої електрохімічної системи, що негативно впливає на роботу електрохімічних конденсаторів створених на їх основі.

Отже, встановлено вплив температури карбонізації ВС органічного походження (фруктових кісточок) на структурно-морфологічні властивості ВМ. На підставі аналізу ізотерм сорбції азоту встановлено, що максимальне значення питомої поверхні ( $S_{BET} = 360 \text{ m}^2/\Gamma$ ) зафіксовано для зразків, отриманих при температурі карбонізації 1073 К, відносний вклад мікропор в загальний об'єм пор складає 77 %, а значення питомої поверхні мікропор S<sub>micro</sub> рівне 314 м<sup>2</sup>/г. Встановлена оптимальні температура термічного окислення ВМ (673 К) та час (180 хв), протягом якого вона здійснювалась. Матеріали, отримані за даних умов, володіють питомою площею поверхні S<sub>BET</sub> = 673 м<sup>2</sup>/г.

Література до розділу

47, 128-130, 146-210.

## РОЗДІЛ З ВПЛИВ ВНУТРІШНЬОЇ СТРУКТУРИ ВИХІДНОЇ СИРОВИНИ НА СТРУКТУРУ ТА МОРФОЛОГІЮ ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

# 3.1 Сорбіційні властивості вуглецевих матеріалів на основі костри коноплі, активованих ортофосфорною кислотою

Розширення сфери використання активованого вуглецю та зростання вимог до експлуатаційних параметрів пристроїв на його основі потребує розробки принципово нових способів отримання вуглецевого матеріалу і використання в якості вихідної сировини таких матеріалів, які, крім доступності і дешевизни, володіють властивостями, що є визначальними при формуванні пористої структури синтезованого матеріалу.

Забезпечення у ВМ необхідних сорбційних властивостей, в залежності від сфери його застосування, можливе як при його отриманні, так і за допомогою хімічної та термічної обробки вже готового матеріалу [211, 212]. Слід відмітити, що саме сорбційні властивості вуглецевого матеріалу в значній мірі залежатимуть від структури і складу вихідної сировини, тому її вибір в багатьох випадках може виявитись визначальним в залежності від сфер застосування ВМ [196, 213, 214].

Найпоширенішими методами отримання пористого ВМ, як зазначалось вище, є фізична або хімічна активація карбонвмісної сировини. Хімічна активація ВМ, як правило, можлива при температурах (673-1073 К) та забезпечується використанням зневоднюючих агентів, таких як фосфорна кислота, гідрооксид калію та натрію, хлористий цинк) [215, 216, 217, 218].

В якості вихідної сировини (ВС) було використано продукцію рослинного походження (костра коноплі), оскільки цей сировинний матеріал володіє волокнистою структурою. ВС піддавалась хімічній активації. Маса кінцевого продукту, а також його структурно-адсорбційні властивості

залежать від концентрації вихідних компонент та їх співвідношення, температури і, чи найголовніше, часу активації. Необхідною умовою при хімічній активації є очищення ВМ від залишкових активаційних реагентів та неорганічних рештків, які містяться у вихідному матеріалі. При обробці сировини органічного походження ортофосфорною кислотою, остання виступає в ролі зневоднюючого агента, який інгібує утворення смоли, що веде до збільшення масового виходу пористого вуглецю, зниження температури, а також зменшення часу активації в порівнянні з методами фізичної активації. Для забезпечення пористої структури ВС органічного походження з використанням методу хімічної активації ортофосфорною кислотою важливим, як показали результати експерименту [219, 220], є співвідношення між кількістю кислоти та прекурсору:

 $Y = (m(H_3PO_4)) / (m(BC)),$ 

яке становило 0,25:1; 0,5:1; 0,75:1; 1,25:1; 1,5:1; 1,75:1; 2,00:1.

Перед початком експерименту масу зразка вимірювали з точністю до 10<sup>-3</sup> г з використанням аналітичних терезів.

Наступні етапи активації проводили відповідно до методики отримання кислотноактивованих вуглецевих матеріалів. Для цього костру коноплі висушували та подрібнювали до фракції 0,25-1 мм, отриманий матеріал змішували з  $H_3PO_4$  з концентраціями від 4 до 32 % (кроком 4 %). Отримана суміш перемішувалась протягом 1-2 год в магнітній мішалці. Наступним кроком було висушування зразків при 373 К протягом 24 год до досягнення сталої маси. Отриману суміш поміщали піч та нагрівали до 723 К, 773 К і 823 К, при швидкості 10 К/хв в аргоновій атмосфері, швидкість потоку газу складала 30 мл/хв. При досягненні заданої температури час ізотермічної витримки становив 60 хв. Охолодження отриманого матеріалу відбувалось в режимі виключеної пічки до кімнатної температури, матеріал промивався гарячою дистильованою водою до нейтрального pH і висушувався. Температура сушіння становила 353 К до отримання постійної маси [219].

Одержані таким чином ВМ позначали з огляду на співвідношення маси ортофосфорної кислоти й вихідної сировини, а також температури ізотермічної витримки (Т). Наприклад, ВК-025-723 — матеріал, отриманий в результаті змішування кислоти з вихідною сировиною у співвідношенні 0,25:1 m(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)/m(BC) та активований при температурі 723 К [219].

Дослідження структури проводились на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300.



Рисунок 3.1 – Ізотерми сорбції зразків ВК-025-723 – (□), ВК-025-773 – (○), ВК-025-823 – (△) (а), ВК-050-723 – ВК-050-823 (b), ВК-075-723 – ВК-075-823 (с)

Дослідження структурно-адсорбційних характеристик ВМ проводилися методом низькотемпературної адсорбції азоту з застосуванням сорбтометра Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Площу питомої поверхні, РПР та загальний об'єм пор отриманих нами ВМ обчислювали з ізотерм адсорбції/десорбції азоту за температури 77 К. Перед вимірюваннями зразки дегазували при 453 К протягом 18 год.

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для досліджуваних ВМ, отриманих за умови при різних співвідношеннях кількісті кислоти й вихідної сировини та різних температур активаційної термообробки представлені на рис. 3.1-3.6. Криві зображені на рис. 3.1 та рис. 3.2 належать до ізотерм, які характерні для багатошарової адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного походження. На всіх ізотермах спостерігається петля гістерезису типу H4 за класифікацією IUPAC, яку пов'язують із сорбційними процесами у вузьких порах.

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для серії зразків ВК-025-723 — ВК-075-823 (рис. 3.1 (а)), відносять до І типу. Даний тип ізотерм є характерний для мікропористих твердих тіл.

Подібна картина спостерігається для ізотерм адсорбції азоту зразків ВК-100-723 – ВК-100-823 (рис. 3.2), проте в даному випадку можна стверджувати про ріст відносної кількості мезопор, що випливає із зростання ширини петлі гістерезису.



Рисунок 3.2 – Ізотерми адсорбції зразків ВК-100-723 – (□), ВК-100-773 – (○), ВК-100-823 – (△)

Дана тенденція розвивається з ростом масового співвідношення між кількістю кислоти та вихідної сировини, зокрема для зразків ВК-125-723 – ВК-125-823 (рис. 3.3). На ізотермах адсорбції для даних зразків присутня петля гістерезису типу Н4, яку пов'язують з наявністю мезопор у мікропористому вуглецевому матеріалі. При наближенні відносного тиску ( $p/p_0 \approx 1$ ) до одиниці зростає кількість сорбованого азоту вуглецевим матеріалом, про що свідчить відхилення адсорбційної кривої від горизонтального положення. Дане явище можна пояснити морфологією частинок активованого вуглецю, в яких мезо- і макропори всередині вуглецевої частинки з'єднані мікропорами з її поверхнею [219].



Рисунок 3.3 – Ізотерми адсорбції зразків ВК-125-723 (□), ВК-125-773 (○), ВК-125-823 (Δ)

При порівняно низьких тисках (рис. 3.3) відбувається заповнення мікропор і подальша адсорбція практично припиняється. Подальший підйом адсорбційної гілки ізотерми при високих тисках, ймовірно, обумовлений капілярною конденсацією в мезо- і макропорах при доступі пари азоту за механізмом багаторазових процесів конденсації – випаровування. Після заповнення всіх пор адсорбат в них залишається блокований мікропорами. При зниженні тиску сорбований у великих порах азот не може десорбувати за винятком невеликої його частини, який знаходиться в незаблокованих порах, що відповідає зниженню десорбційної кривої поблизу тисків  $P/P_0 \approx 1$ . Ширина гістерезису, очевидно, відповідає кількості адсорбату в заблокованих мезо- і макропорах, виходячи з цього можна розрахувати їх об'єм.

Ізотерми сорбції азоту (рис. 3.4-3.6), отримані для зразків з відношенням 1,5 < Y < 2,00, характерні для типових мезопористих матеріалів. Для матеріалів, отриманих при високих концентраціях ортофосфорної кислоти (зразки ВК-150-723 – ВК-200-823) вигляд ізотерм сорбції є характерним для ізотерм ІІ типу, в яких присутня петля гістерезису типу НЗ за ІUPAC класифікацією.



Рисунок 3.4 – Ізотерми адсорбції зразків ВК-150-723 – (□), ВК-150-773 – (○), ВК-150-823 – (△)

Характерною особливістю ізотерм даного типу є відсутність горизонтальної ділянки десорбційної кривої і те, що адсорбційна крива гістерезису має типову для II типу (за класифікацією IUPAC) форму ізотерми, тобто свідчить про наявність тільки полімолекулярної адсорбції. Ізотерми в цьому випадку мають нахил, тобто величина адсорбції зростає зі збільшенням тиску. Даний тип ізотерм, зазвичай, пов'язують із сорбційними процесами в мікропорах та капілярною конденсацією в мезо- і макропорах матеріалів органічного походження, а також адсорбцією на зовнішній поверхні частинок.

Зростання відношення кислоти (Y), ймовірно, спричиняє деградацію гладкої поверхні вуглецевої частинки.



Рисунок 3.5 – Ізотерми адсорбції зразків ВК-175-723 – (□), ВК-175-773 –



Рисунок 3.6 – Ізотерми адсорбції зразків ВК-200-723 – (□), ВК-200-773 – (○), ВК-200-823 – (△)

При низьких концентраціях ортофосфорної кислоти вуглецевий матеріал характеризується мікропористою структурою та розвиненою площею поверхні (рис. 3.7 (а, б)). Поверхня вуглецевих частинок при високих концентраціях кислоти зазнає значної корозії (рис. 3.7 (в, г)), внаслідок чого утворюються вуглецеві шари, які збільшують мікро- і мезопористу структуру отриманого ВМ [219].

Таким чином, контролюючи температуру карбонізації та відношення m(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)/m(BC) можна отримати вуглецевий матеріал з регульованою системою пор. При низьких концентраціях ортофосфорної кислоти BM характеризується мікропористою структурою та розвиненою площею

поверхні. Збільшення відношення m(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)/m(BC) призводить до утворення мезопористого вуглецевого матеріалу.





Рисунок 3.7 – Мікроструктура поверхні матеріалу ВК-050-773 (a), ВК-100-773 (b), ВК-150-773 (c), ВК-200-773 (d)

г)

B)

Розподіл пор за розмірами досліджуваних ВМ отримували за допомогою DFT-методу. В даному методі використано квантово-механічні розрахунки до опису ізотерм адсорбції та РПР. Суть методу полягає в побудові теоретичних ізотерм для різних пар адсорбент — адсорбат та їх порівняння з експериментально отриманими. Розрахунки базуються на теорії функціонала густини (Density Functional Theory, DFT). Для отримання розподілу пор за розмірами використано модель щілиноподібних пор. Отримані результати представлені на рис. 3.8-3.10.



Рисунок 3.8 – Залежність об'єму (а) та питомої площі поверхні пор (б) ВМ для зразків з різним масовим співвідношенням ортофосфорної кислоти при температурі ізотермічної витримки 723 К

При низьких відношеннях (до 0,5:1 m(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)/m(BC)), вуглецеві матеріали є мікропористими з загальною площею поверхні від 750 до 1500 м<sup>2</sup>/г та загальним об'ємом пор від 0,32 до 0,61 см<sup>3</sup>/г. Об'єм мезопор при цьому знаходиться в межах 15-30 % загального об'єму пор. Зростання відносного вмісту ортофосфорної кислоти до 0,75 призводить до збільшення питомої



Рисунок 3.9 – Залежність об'єму (а) та питомої площі поверхні пор (б) ВМ для зразків з різним масовим співвідношенням ортофосфорної кислоти при температурі ізотермічної витримки 773 К

площі поверхні ВМ до 2000 м<sup>2</sup>/г та збільшення загального об'єму пор до 1,1 см<sup>3</sup>/г за рахунок появи до 45 % мезопор і наявністю макропор (<5%) від загального об'єму пор незалежно від температури активації [219].

Подальше зростання відносного вмісту ортофосфорної кислоти до 1,5 при активації призводить до зменшення загальної площі поверхні (до  $1200 \text{ m}^2/\text{r}$ ), проте спостерігається різкий скачок об'єму мезопор (85 %) від загального об'єму пор. Вклад в загальний об'єм мікро- та мезопор приблизно однаковий. Встановлено, що максимальним відносним вмістом макропор розмірами від 5 нм володіють зразки, отримані при масовому співвідношенні ортофосфорної кислоти та костри коноплі 1,5:1 при температурі активації 823 К. Проте, слід відмітити, що для вказаного діапазону відносного вмісту ортофосфорної кислоти від 0,75 до 1,5 площа мікропор вносить найбільший внесок до загальної площі поверхні пор [219].



Рисунок 3.10 – Залежність об'єму (а) та питомої площі поверхні пор (б) ВМ для зразків з різним масовим співвідношенням ортофосфорної кислоти при температурі ізотермічної витримки 823 К

Зразки ВМ, отримані при масовому співвідношенні ортофосфорної кислоти та костри коноплі 1,75:1 та температурою активації 773-823 К характеризуються максимумом розподілу пор за розмірами < 5 нм при незмінному вкладі мезопор з загальний об'єм пор.

Виявлено, що при зростанні відношення маси ортофосфорної кислоти по відношенню до маси вихідної сировини > 1,75:1 спостерігається тенденція до зменшення величини питомої площі поверхні ВМ. Відповідно, зменшується загальна кількість як мікро- так і мезо- та макропор. Проте, слід відмітити, що вклад макропор (>5 нм) в даному діапазоні є максимальним, досягаючи свого максимуму для зразка ВК-175-773 та знаходить в межах до 55 % від загального об'єму пор [219].

Отже, максимальна величина питомої площі поверхні (близько 2000 м<sup>2</sup>/г) досягнута для випадку масового співвідношення ортофосфорної кислоти та костри коноплі 0,75:1 при температурі активації 823 К за рахунок високого вкладу в загальну площу поверхні мікропор. Загальний об'єм пор досягає максимуму (близько 1,6 см<sup>3</sup>/г) для зразків ВК-175-200.

## 3.2 Моделювання процесу утворення пористої структури вуглецевих матеріалів

Оптимізація методів отримання нанопористих вуглецевих матеріалів вимагає проведення великої кількості експериментальних досліджень, що потребує значних матеріальних та часових затрат [220, 221, 222]. Тому створення математичної моделі залежності характеристик пористої структури ВМ від технологічних умов отримання є актуальною задачею. Створення такої моделі дасть можливість прогнозувати властивості ВМ в залежності від різноманітних технологічних параметрів, а це, в свою чергу, призведе до можливості визначення напрямку пошуку оптимальних характеристик матеріалів без вище зазначених затрат.

Для прогнозування фізичних властивостей матеріалів необхідно побудувати математичну модель фізичного об'єкта з набором вхідних величин заданих вектором вхідних параметрів  $\vec{x}$ , що визначають властивості матеріалу – вектор вихідних параметрів  $\vec{y}$ . Під математичною моделлю розуміють систему рівнянь (інтегральних, диференціальних чи алгебраїчних), які дають

змогу по заданому вектору вхідних параметрів  $\vec{x}$  розрахувати вектор вихідних параметрів  $\vec{y}$ .

Складність фізичних процесів у досліджуваному матеріалі викликає значні труднощі у реалізації математичної моделі при допомозі математичних залежностей у вигляді системи рівнянь. Проте, використання нейромереж дає можливість обійти цю проблему. Треба розуміти, що саме обійти, а не повністю вирішити. Береться нейромережева структура і вважається, що після навчання вона буде відігравати роль математичної моделі фізичного об'єкта, яку надалі можна використати для прогнозування.

Для навчання нейромережі потрібно мати навчаючі пари (бажано якомога більшу кількість)  $(\vec{x}^i, \vec{y}^i)$ , де  $\vec{y}^i$  – значення вихідного вектора  $\vec{y}$  при заданому вхідному  $\vec{x}^i$ .

Створена нейронна мережа по суті відіграє роль апроксиматора, який дає можливість визначити властивості фізичної системи при довільних значеннях  $\vec{x}^i$ .

Нейронні мережі вважаються універсальними апроксиматорами [223, 224]. Здатність нейронних мереж до апроксимації багатовимірних функцій базуються на теорії Колмогорова [225]. На основі теореми Колмогорова, можна вибрати структуру нейронної мережі мінімальної складності для апроксимації довільної функції багатьох змінних. Теорема Колмогорова відіграє важливу роль у теорії нейронних мереж. Вона дає математичне обґрунтування можливості реалізації довільної багатовимірної функції шляхом представлення цієї функції за допомогою більш простих функцій.

Найбільш універсальною і найчастіше вживаною нейронною структурою, що використовується для вирішення задачі апроксимації, є багатошаровий персептрон структура якого показана на рис. 3.11.

Згідно теореми Колмогорова, для апроксимації довільної функції достатньо одного прихованого шару з кількістю нейронів 2*N* + 1, де *N* – розмірність функції [225]. Розрахунок кількості шарів згідно теореми

Колмогорова насить теоретичний характер. Для практичних задач кількість нейронів прихованого шару коливається від N до 3N, а кількість прихованих шарів до двох [223].



Рисунок 3.11 – Структура багатошарової нейронної мережі

Використання нейромереж для прогнозування результатів вимірювання фізичних експериментів має свої особливості і вимагає попереднього опрацювання вхідних даних. Попереднє опрацювання передбачає, за необхідності, видалення шумових складових та нормування даних – зведення до заданих границь, зазвичай в межах [0..1]. Нормування даних пришвидшує процес навчання нейромереж та необхідне при використанні функції активації, котрі мають стискаючі властивості. Наприклад, для сигмоїдальної функції активації значення на виході нейрона може змінюватися лише в діапазоні [0..1].

При використанні нейромережі для прогнозування необхідно врахувати, що прогнозовані значення на виході мережі не можуть перевершувати одиницю.

Для нормування вхідних і вихідних векторів нейромережі можна використати залежність:

$$x_i^H = \frac{(x_i - x_{max})(b - a)}{x_{max} - x_{min}} + a$$

де  $x_i$  – ненормовані дані,  $x_{max}$ ,  $x_{min}$  – максимальне та мінімальне значення з масиву вхідних даних; b, a – верхня та нижня межа нормованих даних, відповідно.

Зворотна операція для повернення до реальних фізичних параметрів проводиться за формулою:  $x_i = \frac{(x_i^H - a)(x_{max} - x_{min})}{b - a} + x_{min}$ .

Для навчання нейронної мережі використовувались характеристики пористої структури ВМ (S<sub>BET</sub> – загальна площа поверхні, S<sub>meso</sub> – площа мезопор, S<sub>micro</sub> – площа мікропор), отримані на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння 77 К [219] приведені в табл. 3.1.

	Питома поверхня				Питома поверхня			
Зразок	S <sub>BET</sub> ,	S <sub>meso</sub> ,	S <sub>micro</sub> ,	Зразок	S <sub>BET</sub> ,	S <sub>meso</sub> ,	S <sub>micro</sub> ,	
	м <sup>2</sup> /г	м <sup>2</sup> /г	$M^2/\Gamma$		$M^2/\Gamma$	м <sup>2</sup> /г	$M^2/\Gamma$	
BK-025-723	767	41	726	BK-125-723	1192	559	633	
BK-025-773	948	95	853	BK-125-773	1192	769	423	
BK-025-823	754	48	706	BK-125-823	1415	1023	392	
BK-050-723	1519	275	1244	BK-150-723	1118	567	551	
BK-050-773	1219	138	1081	BK-150-773	1154	719	435	
BK-050-823	1270	181	1089	BK-150-823	1061	729	332	
BK-075-723	1825	530	1295	BK-175-723	856	399	457	
BK-075-773	1668	565	1103	BK-175-773	1099	809	290	
BK-075-823	1990	595	1395	BK-175-823	1275	923	352	
BK-100-723	1818	664	1154	BK-200-723	1187	780	407	
BK-100-773	1754	744	1010	BK-200-773	1173	905	268	
BK-100-823	1972	1029	943	BK-200-823	1216	952	264	

Таблиця 3.1 – Параметри пористої структури ВМ

Для апроксимації цих залежностей був використаний трьохшаровий персептрон із сигмоїдальною функцією активації. Навчена мережа була використана для прогнозування значень *S<sub>meso</sub>* та *S<sub>micro</sub>* від відношення кислоти

та вихідного матеріалу та температури активації як всередині інтервалу вхідних параметрів, так і за їх межами.

На рис. 3.12 показано залежність *S<sub>meso</sub>* від відношення кислоти і вихідного матеріалу та температури активації на основі експериментальних даних з табл. 3.1.



Рисунок 3.12 – Залежність площі мезопор від відношення кислоти та вихідного матеріалу

На рис .3.13 показані результати апроксимації котрі можна використати для прогнозування значення *S<sub>meso</sub>* в середині інтервалу експериментальних досліджень.



Рисунок 3.13 – Прогнозована залежність площі мезопор від відношення кислоти та вихідного матеріалу в середині інтервалу експериментальних

Рис. 3.14 демонструє як саме отримана нейромережева модель використовується в розширеній області вихідних параметрів поза межами проведених експериментів.



Рисунок 3.14 – Прогнозована залежність площі мезопор від відношення кислоти та вихідного матеріалу поза межами інтервалу експериментальних даних

Нейромережева модель дає змогу визначити оптимальні вхідні параметри, наприклад, максимальне значення  $S_{meso} = 1035 \text{ м}^2/\text{г}$  можливе при використанні відношення кислоти і вихідного матеріалу 1,22 та температурі активації 800 К [226].

Таким чином, на основі числових експериментів можна стверджувати, що багатошарова нейронна мережа може бути використана для прогнозування фізичних властивостей нанопористих вуглецевих матеріалів.

## 3.3 Електрохімічні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих з костри коноплі

Пошук матеріалів та модифікування методів їх отримання поряд з використанням різноманітної вихідної сировини, як згадувалось вище, привертають увагу дослідників, що працюють над створеннями пристроїв накопичення енергії. Для проведення електрохімічних досліджень нанопористого активованого вуглецю як електродного матеріалу для електрохімічних конденсаторів було обрано ВМ отриманий із сировини рослинного походження (костри коноплі) шляхом її термохімічної активації з використанням ортофосфорної кислоти.

Дослідження електрохімічних властивостей отриманих ВМ проводилося методами гальваностатичного і потенціодинамічного циклювання та електрохімічною імпедансною спектроскопією (EIC) в діапазоні частот 10<sup>-3</sup> - 10<sup>5</sup> Гц. Для отримання даних використовувався комплекс AUTOLAB PGSTAT12 фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектований програмами GPES та FRA-2.

На основі отриманих ізотерм сорбції було розраховано значення як питомої площі поверхні (S<sub>BET</sub>), питомої площі поверхні мікропор (S<sub>micro</sub>) і мезопор (S<sub>meso</sub>), так і значення загального об'єму пор (V<sub>Σ</sub>) і об'єму мікропор (V<sub>micro</sub>), а також розподіл пор за розмірами [219]. Залежність питомої площі поверхні S<sub>BET</sub> від співвідношення між кількістю кислоти та прекурсору Y для BM, отриманих при різних режимах термохімічної карбонізації, наведено на рис. 3.15.



Рисунок 3.15 – Залежність питомої площі поверхні ВМ від параметра Y(T = 723 K ( $\Box$ ), 773 K ( $\circ$ ), 823 K ( $\Delta$ ))

Для вивчення зв'язку між питомою ємністю ВМ та станом питомої поверхні проводились дослідження поведінки ВМ у водному електроліті КОН. Теоретично, чим більшою є площа поверхні ВМ, тим на вищу питому ємність слід очікувати. Проте, практична ситуація є складнішою і зазвичай виміряна ємність не має лінійного зв'язку із питомою площею поверхні електродного матеріалу. Головною причиною цього явища є те, що пори з малим діаметром недоступні іонам розчину електроліту. Тому площа поверхні цих нанопор не вноситиме вкладу в загальну ємність ПЕШ електродного матеріалу [227, 228].

Для подальших електрохімічних досліджень системи ВМ/електроліт була вибрана серія зразків, отримана при температурі 823 К, оскільки дані вуглецеві матеріали характеризувалися найбільш оптимальними значеннями питомої площі поверхні (рис. 3.15). Параметри пористої структури ВМ, які були вибрані для електрохімічних досліджень системи вуглецевий електрод/КОН наведено в табл. 3.2. Дослідження проводилися з використанням двохелектродної комірки типорозміру "2525". Електроди конструювались шляхом пресування у нікелеву сітку. Склад електродної суміші складався

Таблиця 3.2 – Параметри пористої структури ВМ, отриманих при T = 823 K

Зразок	$Y = \frac{m(H_3 P O_4)}{m(BC)}$	Питома поверхня			Vs	Vmiara	Vmeso	V <sub>micro</sub> /	Vmaso/
		S <sub>BET</sub> ,	S <sub>meso</sub> ,	Smicro,	$M^{3/r}$	$CM^{3}/\Gamma$	$cm^{3}/\Gamma$	$V_{\Sigma}$ %	$V_{\Sigma}$ %
		$M^2/\Gamma$	$M^2/\Gamma$	м <sup>2</sup> /г				v <u>2</u> , 70	v <u>2</u> , 70
BK-025	0,25:1	754	48	706	0.318	0.294	0.024	0.925	0.076
BK-050	0,50:1	1270	181	1089	0.605	0.463	0.142	0.765	0.235
BK-075	0,75:1	1990	595	1395	1.083	0.632	0.451	0.584	0.416
BK-100	1,00:1	1972	1029	943	1.322	0.435	0.887	0.329	0.671
BK-125	1,25:1	1415	1023	392	1.182	0.187	0.995	0.158	0.842
BK-150	1,50:1	1275	923	352	1.539	0.176	1.363	0.114	0.886
BK-175	1,75:1	1216	952	264	1.602	0.132	1.47	0.082	0.918
BK-200	2,00:1	1061	729	332	1.087	0.162	0.925	0.149	0.851
з ВМ (75 ваг.%), струмопровідної добавки (20 ваг.%), а також зв'язуючого матеріалу (5 ваг.%). Отримані електроди розділялись йоннопровідним сепаратором і поміщались в комірку, схематично зображену на рис. 2.27. Електролітом слугував 30% водний розчин солі КОН.

Як згадувалось вище, за допомогою методів імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперо-метрії та хронопотенціометрії можна отримати найбільш повну інформацію про електрохімічну поведінку системи електрод/електроліт. Згадані найбільш інформативно дозволяють встановити значення внутрішнього електроопору та питомих енергетичних характеристик електрохімічних систем.

За допомогою вольтамперометрії чи потенціодинамічним методом, як одним з класичних динамічних методів можна визначити залежність струму від величини прикладеного потенціалу, що періодично змінюється за лінійноим законом з швидкістю  $s = \pm \frac{dU}{dt}$  протягом певного часу. Значення струм конденсатора визначається як:  $I = C \frac{dU}{dt} = C \cdot s$ , де C – електроємність, s– швидкість сканування. При низьких значеннях s, ємність макетів ЕК визначають  $C = I \cdot s^{-1}$  [229]. Зазвичай [206], в ЕК поряд із ємністю ПЕШ, має місце фарадеївська псевдоємність. В такому випадку електроємність  $C \in$ функцією напруги U – елемента на всьому проміжку заряд-розрядного циклу, тобто C(U) = f(U).

На підтвердження саме ємнісного накопичення заряду для системи ВМ/електроліт виступає форма потенціодинамічних кривих (рис. 3.16), при *s* отриманих в інтервалі 1 ÷ 16 мВ/с. Відмічаємо, що потенціодинамічні криві мають симетричну форму, яка засвідчує квазіоборотність процесу заряд/розряду ПЕШ. На вольтамперограмах, отриманих в діапазоні напруг (0-1 В) відсутні редокс-піки, які вказували б на відсутність псевдоємнісного накопичення електричного заряду. Така форма потенціодинамічних кривих є типовою для ЕК, які працюють за принципом заряд/розряду ПЕШ.



Рисунок 3.16 – Потенціодинамічні криві ЕК, зняті при різних швидкостях сканування

Як видно з рис. 3.17, для швидкості сканування s=1 мВ/с форма вольтамперограм є симетричною, майже прямокутною. Даний факт говорить про те, що вклад від редокс-реакцій у ємність ВМ незначний, а порівняно висока питома ємність є наслідком заряду ПЕШ [230]. Незначний пік, який спостерігається для всіх зразків при потенціалах  $\approx 1$  В може свідчити про можливий процес входження ОН-груп в пори матеріалу електроду, оскільки в даній області ( $\approx 1$  В) ємність матеріалу забезпечується переважно негативними йонами електроліту, тобто — ОН-групами. Прямокутна форма потенціодинамічних кривих спостерігається до s = 4 мВ/с. При подальшому збільшенні швидкості сканування криві відхиляються від прямокутної форми.

Отримання циклічних вольтамперограм (рис. 3.16-3.17) дало можливість розраховувати питому ємність (С, Ф/г) досліджуваних вуглецевих

матеріалів залежно від швидкості зміни прикладеного потенціалу (s, мВ/c). Як видно з рисунку, питома ємність ВМ монотонно зменшується із збільшенням швидкості сканування. Дану залежність можна пояснити недостатньою рухливістю йонів у межах певних пор. Особливо це стосується поверхні мікрота субмікропор, яка частково доступна для йонів електроліту, і стає менш доступною при збільшенні швидкості сканування ( $s \ge 8$ мВ/c). Відповідно ПЕШ в межах вказаних пор не в змозі формуватись в повній мірі при відносно високих заряд/розрядних швидкостях сканування. Крім того, кількість цих недоступних пор збільшується з підвищенням швидкості сканування і, відповідно, спостерігається монотонне зменшення питомої ємності.



Рисунок 3.17 – Потенціодинамічні криві ЕК, знятих при швидкості сканування 1 мВ/с

На рис 3.18 представлено залежності питомої ємності отриманих ВМ від швидкості сканування. Як видно з рисунка, для всіх матеріалів спостерігається монотонне зменшення питомої ємності із збільшенням швидкості сканування (8-16 мВ/с). Дану залежність можна пояснити рухливістю йонів в межах певних мікропор (особливо поверхні мікропор, яка частково доступна для електролітів), яка стає істотною при відносно високих швидкостях сканування за рахунок виснаження концентрації електроліту. При відносно високих заряд/розрядних швидкостях ПЕШ в межах ультрамікропор та мікропор не в змозі встановлюватися повністю. З підвищенням швидкості сканування кількість цих недоступних мікропор збільшується, зростає внутрішній опір і, відповідно, спостерігається монотонне зменшення питомої ємності. З рис. 3.18 також слідує, що зменшення питомої ємності із збільшенням швидкості сканування є незначним для зразків ВК-125 – ВК-200. Це, ймовірно, пов'язано з оптимальним співввідношенням мікропор та транспортних пор, що робить вільним доступ іонів електроліту до них й дозволяє задіяти більшу питому площу поверхні для формування ПЕШ.



Рисунок 3.18 – Залежність питомої ємності ВМ від швидкості сканування

Авторами [231], було розділено вклади в загальну ємність як суму ємності ПЕШ ( $C_{пеш}$ ) та дифузійно-контрольованої окисно-відновної ємності, яка відбувається рахунок фарадеївських оборотніх редокс-реакцій ( $C_{\phi}$ ):  $C = C_{пеш} + C_{\phi}$ . У кінетичній моделі [231], припущено, що швидкість сканування впливає на загальну питому ємність електрохімічної системи, оскільки дифузійна складова ємності ( $C_{\phi}$ ) є функцією від часу проходження реакції. Отже швидкість сканування можна вважати оберненою до часу протікання дифузії. Таким чином, у випадку протікання напівнескінченної лінійної дифузії загальна ємність пов'язана із швидкістю сканування наступним рівнянням:  $C = C_{s \to \infty} + a \frac{1}{\sqrt{s}}$ , де a – стала величина, а  $C_{пеш} = C_{s \to \infty}$ . На рис. 3.19 представлено залежність питомої ємності ВМ від  $s^{-1/2}$ . Як видно з

рисунка, дана залежність є лінійною. Екстраполяція залежностей C від  $s^{-1/2}$  до осі Y (рис. 3.19) дала можливість визначити питому ємність ПЕШ досліджуваних матеріалів (табл. 3.3).



Рисунок 3.19 – Залежність питомої ємності ВМ від s<sup>-1/2</sup>

Зменшення швидкості сканування призводить до зростання питомої ємності (рис. 3.18). Таким чином, залежність питомої ємності від швидкості сканування можна екстраполювати в іншу сторону до  $s \rightarrow 0$  використовуючи функціональну залежність від *s* [232]. Оскільки *C* лінійно зростає з  $s^{-1/2}$ , тоді 1/C повинна лінійно зменшуватися із  $s^{1/2}$ . В цьому випадку  $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_{s\to\infty}} + b\sqrt{s}$ , де  $C_{s\to\infty}$  – максимальна питома ємність, яку можна отримати, *b* – стала величина (рис. 3.20).



Рисунок 3.20 – Залежність С<sup>-1</sup> від s<sup>1/2</sup>

Як слідує із рис. 3.19 величина обернена до питомої ємності лінійно залежить від  $s^{1/2}$ . Екстраполяція залежностей  $C^{-1}$  від  $s^{1/2}$  до осі Y (рис. 3.20) дала можливість визначити максимальну питому ємність досліджуваних вуглецевих матеріалів (табл. 3.3).

Моторіал	ВК-							
матеріал	025	050	075	100	125	150	175	200
$C_{\Pi E I I I}, \Phi/_{\Gamma}$	52	67	73	72	76	74	75	76
C, $\Phi/\Gamma$	75	90	113	105	92	88	92	91
$C_{\Pi E I I I} / C$	0,69	0,74	0,64	0,68	0,83	0,84	0,81	0,83

Таблиця 3.3 – Ємність ПЕШ та максимальна питома ємність ВМ

Типові розрядні криві, отримані при струмі розряду 1 мА, які характеризують ємнісну поведінку ЕК, сформованих на основі отриманих ВМ, представлено на рис. 3.21. Питома ємність досліджуваного матеріалу розраховувалась за формулою  $C_{\Pi uT} = \frac{2 \cdot I \cdot t_{\text{роз}}}{(U_{max} - \Delta U) \cdot m}$ , де *I* – струм заряд/розряду,  $t_{pos}$  – час розряду,  $U_{max}$  – максимальний потенціал заряду,  $\Delta U$  – стрибок напруги пов'язаний із внутрішнім опором, внутрішній опір визначався зі стрибка потенціалу  $\Delta U = 2 \cdot I \cdot R$  (рис. 2.31).



Рисунок 3.21 – Розрядні криві ЕК на основі ВМ у 33 % водному розчині КОН та залежність питомої ємності ВМ від параметра *Y* (вкладка)

Максимальне значення питомої ємності ВМ, які були розраховані на основі отриманих розрядних кривих, демонструє зразок ВК-075 і становить 113 Ф/г.

## 3.4 Отримання та адсорбційні властивості вуглецевого матеріалу органічного походження (кавова гуща)

Розподіл функціональних груп на поверхні матеріалу залежить від властивостей матриці, як одного з чинників, з якою вони пов'язані. За таку матрицю можна взяти твердотільну модель, що складається з хімічно стійкого до багатьох реактивів вуглецю. Його вибирають в якості матриці в першу чергу тому, що в ньому вдається сформувати підконтрольну пористу структуру з необхідною поверхнею й необхідним РПР, на які прищепити функціональні групи.

Отримуючи ВМ методом термохімічної активації сировини органічного походження (в нашому випадку – кавова гуща) ортофосфорною кислотою, особливу увагу слід приділяти відношенню маси кислоти до маси ВС:  $Y = m(H_3PO_4)/m(BC)$  [219]. Зазначене співвідношення у нашому випадку рівне 1,00:1; 1,25:1; 2,00:1. Після просушування матеріал карбонізували при температурі T = 823 K. Отримання зразків проводили аналогічно як описано в [219].

В табл. 3.4 подані маркування отриманих ВМ з кавової гущі.

Таблиця 3.4 – Маркування отриманих зразків ВМ				
$Y = \frac{m(H_3 P O_4)}{m(BC)}$	1,25	1,00	2,00	
Зразки	K1	K2	K3	

Для отримання інформації про морфологію отриманих ВМ були зняті ізотерми сорбції з яких визначались питома площі поверхні, об'єм пор та РПР. Оскільки, як зазначалось в попередніх розділах, вуглецеві матеріали є сорбентами, то для отримання істинних адсорбційних значень отримані ВМ попередньо дегазувались при температурі 453 К протягом 18 годин. Криві адсорбції/десорбції азоту для даних зразків К1, К2 та К3 наведені на рис. 3.22.



Рисунок 3.22 – Ізотерми сорбції азоту ВМ

Вигляд ізотерми адсорбції/десорбції змінюється із зміною показника *Y*, тобто концентрації ортофосфатів в суміші. Так, для зразків K1 та K2 спостерігається горизонтальне плато, яке властиве для матеріалів, питома площа яких забезпечується в основному мікропорами. Для зразка K3 спостерігається розбіжність гілок адсорбції/десорбції, що вказує на наявність максимальної кількості молекул азоту, які заблоковані у мезопорах BM (полімолекулярної конденсації). Отже, ріст показника *Y* призводить до зростання кількість мезопор. Даний факт можна спостерігати і з рис 3.22, де на ізотермі для зразка K3 практично відсутнє горизонтальне плато, що свідчить про корозію гладкої поверхні частинок вуглецю й формування саме мезопористої структури. Про це свідчить і зміна вигляду кривої (згідно класифікації IUPAC) від першого до другого типу.

Значення питомих характеристик ВМ були підтверджені й іншими взаємодоповнюючими методами визначення сорбційних характеристик включаючи метод BET, t-метод, метод Langmuir (L-метод), BJH та DFT, DR (табл. 3.5).

DM	$S_{BET}$ ,	$S_{DFT}$ ,	$S_{t-micro}$ ,	$V_{arsigma}$ ,	$V_{micro}$ ,	$V_{micro}/V_{\Sigma}$ ,	$d_{cep,}$
DIVI	$M^2/\Gamma$	$M^2/\Gamma$	м <sup>2</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	см <sup>3</sup> /г	%	НМ
K1	1270	1150	1140	0,59	0,44	74,6	1,86
K2	1130	960	990	0,55	0,39	70,9	1,96
K3	870	760	550	0,706	0,227	32,2	3,29

Таблиця 3.5 – Питомі характеристики структури ВМ

Аналізуючи дані таблиці відмічаємо, що значення питомих поверхонь, отриманих ВМ, знаходяться в широких межах ~ 900-1300 м<sup>2</sup>/г, а також вони володіють мезопористою та мікропористою структурою. Зростання параметра Y призводить до розвитку мезопористої структури. Так, вклад об'єму мікропор в загальний об'єм пор для зразків К1 та К2 становить 70 - 75 %, а для зразка К3 – всього ~ 30 %.

Застосовуючи метод DFT нами отримано розподіл пор за об'ємом та площею (рис. 3.23-24). Даний метод, як згадувалось вище, заснований на квантових механічних розрахунках при описі ізотерм сорбції та РПР.

З аналізу приведених рисунків, було встановлено, що ріст параметра *Y* (у випадку зразка K3) призводить до утворення пор діаметром до 10 нм. В зразках K1 та K2, для яких параметр *Y* менший, максимальний діаметр пор не перевищує значення 5 нм. Питома площа зразка K1 в основному формується мікропорами розміром 1,0-1,5 нм. В той же час, для зразка K2 вклад в питому

поверхню мікропор розміром 1,5-2,0 нм невеликий, а основний вклад роблять мікропори розміром 1,0-1,3 нм. Середній діаметр пор для зразків К1 та К2 складає 1,8-2,0 нм, а для зразка К2 – 3,3 нм. Таке збільшення середнього діаметру пор, їх загального об'єму (~ 1,2 рази) та зменшення питомої поверхні (~ на 30 %) з ростом показника Y, вказують на хід процесів, під час яких руйнується мікропориста структура частинок вуглецю (табл. 3.5; рис. 3.24).



Рис. 3.23 Залежність питомого об'єму пор ВМ від їх діаметра (DFT-метод)

Таким чином, аналіз результатів, отриманих методом низькотемпературної сорбції азоту, дозволяє стверджувати, що на питомі сорбційні властивості отриманих зразків ВМ істотно впливає параметр  $Y = \frac{m(H_3PO_4)}{m(BC)}$ .



Рисунок 3.24 – Залежність питомої площі пор ВМ від їх діаметра (DFTметод)

#### 3.5 Провідність вуглецевого матеріалу органічного походження

Опір матеріалу електрода при формуванні гібридних електрохімічних систем безпосередньо впливає на енергетичні параметри цих пристроїв. На рис. 3.25 представлена залежність дійсної складової опору вуглецевих матеріалів різного складу від частоти. Як видно з рисунка, опір зменшується із зростанням частоти. Для ВМ така поведінка не є характерною. Зазвичай, для них все відбувається навпаки, тобто із зростанням частоти опір збільшується. Ймовірно, що причиною такої поведінки є вплив ортофосфорної кислоти на формування пористої структури досліджуваних матеріалів. Відмічаємо стрімке падіння опору зразка К1 із збільшенням частоти (рис. 3.25). Проте, слід зазначити, що така поведінка, для вказаного зразка, не призводить до суттєвого зменшення опору, значення якого практично на 2 порядки перевищує відповідні значення зразків К2 та К3.



Рисунок 3.25 – Залежність дійсної складової електроопору ВМ від частоти (0 – K1, □ – K2, Δ – K3)

Залежності питомої електропровідності ВМ зразків К1, К2 та К3 від частоти подано на рис. 3.26. Зі збільшенням частоти електричного поля спостерігається електропровідності. Зазвичай зростання такі зміни електропровідності викликані активацією носіїв струму, які отримують певну кількість енергії електричного поля, яка для даних носіїв заряду  $\epsilon$ резонансною. Більше того, зростання частоти і, відповідно, зростання електропровідності зумовлює складність в активації даних носіїв заряду. Проаналізувавши активації ортофосфатами вплив на структурноморфологічні параметри ВМ, можна стверджувати, що:

- зростання провідності ВМ, ймовірно, викликане активацією поверхневих функціональних групи або поверхневими дефектами. Поряд з цим, мезо- і мікропори є основними факторами при досягненні такого типу провідності.
- максимальна провідність при максимальній частоті спостерігається для

зразка К3, проте найвищий приріст залежності питомої провідності від частоти спостерігається для зразка К1 (Δσ зростає ~ в 2 рази). Найбільш сприятливим співвідношенням між порами різного діаметру, за даними морфологічних досліджень, володіє саме цей зразок.



Рисунок 3.26 – Залежності питомої електропровідності ВМ від частоти ((а) – K1, (б) – K2, (в) – K3

Отже, одержані дані електропровідності та морфологічних досліджень допомогли нам зробити вибір на користь зразка К1, як матеріалу для подальших досліджень. <u>Поверхнево-функціональні групи в порах активованого вуглецевого</u> <u>матеріалу</u>

Отримання на поверхні вуглецю функціональних груп відбувається за допомогою молекулярних прекурсорів. Один молекулярний прекурсор гарантує збереження основної структури вуглецю, в той час як інакший молекулярний прекурсор вносить на поверхню вуглецю інші елементи. Найбільш поширеною комбінацією таких прекурсорів є поєднання лимонної кислоти та молекул азоту (етилендіамін, сечовина). З міркувань описаних вище, для досліджень був обраний зразок К1.

Для отримання на поверхні вуглецю функціональних груп (зразок KFG1) формувалась суміш складу: 1 : 2 ваг.% ВМ (К1) та лимонної кислоти, відповідно, рівномірно змішану за допомогою магнітної мішалки в 30 % водному розчині етилового спирту. Отриману суміш поміщали в пічку та протягом 4,5 год витримували за температури 443 К. Охолодження відбувалось в режимі виключеної пічки. За кімнатної температури даний розчин екстрагували хлористим метиленом та висушували. Для дослідження впливу вмісту лимонної кислоти на структурно-адсорбційні параметри отриманих матеріалів було зроблено ще один зразок (KFG2) в два рази меншим вмістом лимонної кислоти. Тобто, формувалась суміш складу: 1 : 1 ваг.% ВМ (К1) та лимонної кислоти, відповідно, рівномірно змішану за допомогою магнітної мішалки в 30 % водному розчині етилового спирту. Режими отримання аналогічні, як і для зразка KFG1

Для дослідження структурно-адсорбційних параметрів отриманих матеріалів (KFG1 та KFG2) були отримані ізотерми адсорбції/десорбції методом низькотемпературної сорбції азоту (рис. 3.27). Форма кривих для обох зразків є подібною та характерна для матеріалів, площа яких формується в основному мікропорами.

Для зразка KFG1, концентрація лимонної кислоти в якому є більшою, об'єм сорбованого азоту є теж більший. Це може свідчити про те, що в даному



Рисунок 3.27 – Ізотерми сорбції азоту ВМ

матеріалі поверхневих позицій, для яких адсорбція азоту є більш енергетично вигідною, є більше. Цей же матеріал характеризується дещо більшим гістерезисом при тисках, близьких до 1. Даний факт вказує локалізацію додаткових адсорбційних центрів на поверхні вуглецю. Як видно з рис. 3.28, РПР є практично ідентичний для обох матеріалів, питома площа поверхні, в основному, формується мікропорами розміром 1-1,25 нм.



Рисунок 3.28 – Розподіл площі пор за розмірами для ВМ (DFT-метод)

В табл. 3.6 приведені деякі питомі параметри для зразків KFG1 та KFG2 виходячи з аналізу ізотерм. Так, аналізуючи дані таблиці, відмічаємо вищу питому поверхню зразка KFG1 (1140 м<sup>2</sup>/г), що вказує на додаткові адсорбційні

центри, переважно на поверхні ВМ, існуючих мікропор і мезопор, в порівнянні з зразком KFG2 (938 м<sup>2</sup>/г).

DM	$S_{BET}$ ,	$S_{DFT}$ ,	$S_{t-micro}$ ,	$V_{arsigma}$ ,	$V_{micro}/V_{\Sigma}$ ,	$d_{cep,}$
DIVI	$M^2/\Gamma$	м <sup>2</sup> /г	$M^2/\Gamma$	см <sup>3</sup> /г	%	НМ
KFG1	1140	1040	1020	0,54	76,5	1,89
KFG2	938	853	840	0,44	74,2	1,88

Таблиця 3.6 – Питомі характеристики структури ВМ

На рис. 3.29 подано залежність питомого об'єму зразків KFG1 та KFG2 від розмірів пор отриманого за допомогою DFT-методу. З рисунка видно, що майже весь об'єм пор формується мікропорами, що підтверджують дані табл. 3.6 з яких видно, що вклад мікропор в загальний об'єм пор складає 76 % для зразка KFG1 та 74 % для зразка KFG2, а їх середній діаметр рівний 1,89 нм (зразок KFG1) і 1,88 нм (зразок KFG2).



Рисунок 3.29 – Залежність питомого об'єму пор від їх розмірів (DFT-метод)

При порівнянні зразка K1, як вихідного матеріалу, та зразків KFG1 і KFG2 відмічаємо, що хімічна обробка призводить до зниження загального об'єму пор на 15% та 30%, відповідно. При цьому залишається незмінним об'єм мезопор, який для всіх матеріалів лежить в межах 24-26% від загального об'єму пор.

# 3.6 Питомі енергетичні характеристики отриманих вуглецевих матеріалів

Значення питомої поверхні та пориста структура, що утворюються при одержанні вуглецевого матеріалу, суттєво впливають на формування ПЕШ на межі розділу ВМ/електроліт, при використанні ВМ в якості активного матеріалу електродів ЕК. Провідність та ступінь вдосконалення активної частини поверхні ВМ мають обернені значеннями, тому при збільшенні його площі поверхні, треба зберігати відносно високу провідність. Для створення електродів ЕК важливо застосовувати ВМ, що має високе співвідношення ємності до об'єму. Тобто, наявність пор, розміри питомої поверхні ВМ та присутність поверхневих функціональних груп – є головними чинниками, що визначають ефективність застосування матеріалів, що вивчаються, як електродів для ЕК [233].

Для отримання значень питомої ємності та вивчення закономірностей накопичення енергії ВМ в ЕК застосовувались потенціометричні і гальваностатичні методи дослідження з використанням приладу AUTOLAB "гудзикового" PGSTAT12. Електроди типу формувались шляхом запресовування у нікелеву сітку суміші складу: BM (75 ваг.%), струмопровідної добавки (20 ваг.%) і зв'язуючого матеріалу (5 ваг.%). Сформовані електроди розділяли сепаратором та поміщали в двохелектродну комірку типорозміру "2525", де їх заливали електролітом (30% водний розчин солі КОН) і герметизували.

Потенціодинамічні криві ЕК реєструвались в інтервалі напруг від 0 В до 1 В; швидкість сканування *s* змінювалась в межах 1 ÷ 50 мВ/с.

На рис. 3.20 подано циклічні вольтамперограми для макетів ЕК виготовлених на основі отриманих нами матеріалів. За формою дані залежності відповідають типовим кривим для даного типу електрохімічних систем. Слід також зазначити, що на всіх потенціодинамічних кривих відсутні піки, які відповідають за окислювально-відновлювальні реакції в матеріалі. Вони не спостерігаються як у позитивних, так і в негативних областях протягом всього діапазону досліджуваних потенціалів. Це вказує на хімічну та електрохімічну стабільність досліджуваних систем.



Рисунок 3.30 – Вольамперограми ЕК при різних швидкостях сканування ((a) – K1, (б) – K2, (в) – K3)

Зростанні швидкості сканування понад 10 мВ/с, як видно з рисунка, призводить до зміни форми кривої від ємнісної до резистивної. Найбільше значення швидкості сканування 50 мВ/с, як показують дослідження, застосовне тільки для матеріалу з максимальною питомою площею поверхні (зразок К1). На потенціодинамічних залежностях прослідковується різниця у значеннях сили струму або в кількості заряду, що переноситься. Так, для електрохімічної системи, активним матеріалом якої є зразок К3, кількість заряду, що переноситься, більша в порівнянні з іншими системами. Скоріш за все, даний факт пов'язаний з мезопористою структурою матеріалу (див. табл. 3.5).

На рис. 3.31 подано циклічні вольамперограми ЕК при низьких швидкостях сканування 1 мB/с та 5 мB/с. для вказаних залежностей характерним є напливи максимуму в інтервалі потенціалів 0,2 В-0,6 В. Найбільш виразні максимуми спостерігаються для зразків К1 та К3. Як стверджують автори [229], саме різке збільшення концентрації іонів на поверхні матеріалу, призводить до зміни вигляду потенціодинамічних кривих. При цьому потенціал електрохімічної системи незначно зростає, що є причиною зростання й значення величини струму. 3 циклічної вольтамперограми (рис. 3.31) можна бачити, що максимальному значению величини струму відповідає інтервал напруг 0,2-0,3 B, i, відповідно, концентрація іонів є найбільшою саме поблизу даного інтервалу. Зменшення значення струму при збільшенні напруги електрохімічної системи призводить до ускладнення й дуже повільного подальшого накопичення і збереження іонів на поверхні електродів.

З потенціодинамічних залежностей (рис. 3.30) було обчислено питому ємність ВМ в залежності від швидкості зміни напруги заряд/розряду (рис. 3.32). З ростом швидкості сканування значення питомої ємності для усіх досліджуваних матеріалів монотонно зменшується. Аналізуючи дану залежність, можна стверджувати, що при відносно високих швидкостях сканування має місце, так зване, виснаження електроліту. Високі ж значення



Рис. 3.31 Потенціодинамічні залежності ЕК ( $\circ - K1$ ,  $\Box - K2$ ,  $\Delta - K3$ , (a) s = 1 мB/c, (б) s = 5 мB/c)

питомої ємності, при малих швидкостях заряду розряду, є наслідком морфологічних особливостей матеріалу, а саме, сприятливим співвідношенням пор різних розмірів. При порівняно високих швидкостях зміни потенціалу для деякого діапазону пор ПЕШ не встигає повністю сформуватись. У міру збільшення швидкості сканування діапазон недосяжних



Рис. 3.32 Залежність ємності від швидкості сканування s $(\circ - K1, \Box - K2, \Delta - K3)$ 

для електроліту пор збільшується, при цьому внутрішній опір зростає, і, як наслідок, монотонно спадає й значення питомої ємності. Найменшу зміну ємності спостерігаємо для зразка К1, що на нашу думку, пов'язано з наявністю в даному матеріалі великої кількості транспортних пор, які й забезпечують доступ електроліту до робочих пор.

Користуючись даними, отриманими з рис. 3.32, як і у випадку з матеріалом з костри коноплі, описаним вище, нами було розділено вклади в загальну ємність:  $C = C_{\Pi E I I I} + C_{\phi}$ , де  $C_{\Pi E I I I}$  – ємність ПЕШ,  $C_{\phi}$  – ємність за рахунок фарадеївських оборотних редокс-реакцій.

Екстраполяція залежностей ємності від  $s^{-1/2}$  до осі *Y* (рис. 3.33) дає можливість розрахувати питому ємність ПЕШ матеріалу (табл. 3.7). Проаналізувавши рисунок можна спостерігати лінійну залежність питомої ємності ВМ від  $s^{-1/2}$ .



Рисунок 3.33 – Залежність питомої ємності від s<sup>-1/2</sup> для ВМ  $(\circ - K1, \Box - K2, \Delta - K3)$ 

Як вже зазначалось вище, зниження швидкості сканування спричиняє збільшення питомої ємності (рис. 3.32). Тому, застосовуючи функціональну



Рисунок 3.34 – Залежність С<sup>-1</sup> від s<sup>1/2</sup> для ВМ ( $\circ$  – К1,  $\Box$  – К2,  $\Delta$  – К3)

З рис. 3.34 видно, що величина 1/C лінійно залежить від  $s^{1/2}$ . За допомогою екстраполяції залежностей  $C^{-1}$  від  $s^{1/2}$  до осі *Y* нами було обчислено максимальну питому ємність отриманих ВМ (табл. 3.7).

Матеріал	K1	K2	K3
$C_{\Pi \in \Pi II}, \Phi/\Gamma$	25	40	62
$C, \Phi/\Gamma$	49	125	100
С <sub>ПЕШ</sub> /С, %	51	32	62

Таблиця 3.7 – Ємність ПЕШ та максимальна питома ємність ВМ

Таким чином, з'ясований взаємозв'язок впливу внутрішньої структури ВС, режимів її хімічної та термічної обробки на структурно-морфологічні властивості отриманих ВМ. Встановлено значення вкладу ємності ПЕШ в сумарну ємність макетів ЕС. Максимальний вклад ПЕШ-ємності досягає 84 % для ВС костри коноплі та 62 % для ВС кавова гуща.

Література до розділу

196, 206, 211-233.

#### РОЗДІЛ 4

# ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЛІТІЙ-МАРГАНЦЕВОЇ ШПІНЕЛІ ДЛЯ ГІБРИДНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ

#### 4.1 Синтез та структура літій-марганцевої шпінелі

Зазвичай при електрохімічному процесі окислення (відновлення) кристалічного тіла відбувається необоротній процес руйнації початкової фази і зародженням кінцевої фази. Однак, допустимий і інший перебіг реакції, шляхом процесу інтеркаляції [234, 235].

Як стверджують автори [234, 235], процесом електрохімічної інтеркаляції вважається процес проникнення іонів в матеріал під дією електричного поля, тип структури якого утворений шарами двох або декількох матеріалів. При цьому можна зауважити, що початкова структура ґратки не руйнується, а змінюється стала ґратки, кисневий параметр, електронна будова, що дає можливість повернутися системі в початковий стан. Цей перебіг є процесом деінтеркаляції [234, 235]. Саме в таких системах є зацікавленість при розробці гібридних електрохімічних конденсаторів. Суттєво на процес інтеркаляції впливає існування іонної провідності матеріалу-«господаря». Ця особливість характерна для Li-вмісних сполук шпінельного типу. Можна стверджувати, що іони літію мають високу рухливість у внутрішніх порожнинах в такому зразку, яка залежить від структури та концентрації дефектів матеріалу. Всі ці дефекти – вакансії, міжзеренні межі, канали, утворюються при синтезі шпінелі. Отже, проведення досліджень змін структури та електричних властивостей електрохімічних систем в залежності від умов синтезу на даний час викликають зацікавленість науковців [236, 237, 238].

Перспективною вважається можливість застосовування для гібридних електрохімічних конденсаторів в якості електродного матеріалу літіймарганцевої шпінелі (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> має структуру благородної шпінелі, а іони літію, що входять в її конфігурацію, володіють незначною енергію зв'язку і можуть залишати таку систему під впливом електричного поля, яке зумовлене зарядною напругою системи. При порівнянні шпінелей з нікелю, кобальту та літій-марганцевої, беззаперечна перевага останньої з огляду на дешевизну та нетоксичність [239, 240, 241].

Виходячи з того, що в даній роботі нами будуть використовуватись системи Li-Mn-O та Li-Mn-Fe-O зі структурою шпінелі, розглянемо та проаналізуємо будову кристалічної ґратки шпінелі детальніше. Вищезгадані шпінелі характеризуються просторовою групою симетрії Fd-3mZ. Атоми оксигену утворюють ГЦК-ґратку, а катіони літію та марганцю розміщені в тетраедраедричних та октаедричних порожнинах. Елементарна комірка містить вісім формульних одиниць, параметр ґратки, залежно від кількості катіонів та їх розподілу за підґратками, коливається від 0,802 до 0,825 нм.

Таким чином, в елементарній комірці є 32 октаедричні порожнини та 64 тетраедричні порожнини, в яких катіони займають 8 тетраедричних порожнин (А-положення) та 16 октаедричних порожнин (В-положення). Кристалографічні позиції в центрах тетраедричних порожнин позначають буквою А, октаедричних – буквою В.

Хоче вище було сказано, що аніони утворюють ГЦК-гратку, фактично структура шпінелі не є щільноупакованою. В результаті цього відбувається зміщення чотирьох атомів кисню вздовж просторової діагоналі куба. При цьому, кубічна решітка шпінелі деформується, що описується кисневим параметром u. Li<sup>+</sup> з іонним радіусом 0,68 Å займає тетрапорожнини, деформуючи їх за рахунок електростатичної взаємодії. У цьому випадку іони Li<sup>+</sup> не утворюють ковалентного зв'язку, а їх заряд компенсується зарядом локалізованим на найближчих аніонах. Таке положення іонів літію призводить до значної рухливості в кристалічній ґратці, чому також сприяє канальне розміщення незаповнених порожнин в структурі шпінелі (рис. 4.1).

Відповідно до даних, наведених у [242], коефіцієнт дифузії для Li[Mn<sub>2-</sub> <sub>z</sub>Li<sub>z</sub>]O<sub>4</sub> знаходиться в межах 10<sup>-13</sup>-10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/с, також проявляється його значна залежність від структури, морфологічних характеристик матеріалу та методу синтезу.



Рисунок 4.1 – Розміщення атомів у структурі шпінелі

Аналізуючи фазову діаграму Li–Mn–O (рис. 4.2 (а)), можна бачити, що ця система утворена шляхом поєднання ряду сполук, які формуються завдяки зміні валентності марганцю (від II до VII). Найбільш імовірним є число ступеня окислення II і IV, а також VII, сполуки що містять марганець (Mn<sup>2+</sup>) є стабільними, вони зберігають свою форму, свій склад, тощо. Для сполук, що містять Mn – II-IV характерною є октаедрична координація. З усіх



Рисунок 4.2 – Фазова діаграма Li – Mn – O (a); фрагмент Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> – LiMnO<sub>2</sub> –  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> для фазової діаграми Li – Mn – O (б) [243]

розглянутих шпінелей, що подані на діаграмі Li–Mn–O, для використання в гібридних-електрохімічних системах найбільш привабливими для дослідників є ті шпінелі, що знаходяться посередині трикутника MnO<sub>2</sub>–LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>– Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (рис. 4.2 (б)).

Серед всього різноманіття фаз, що використовувались в якості активних матеріалів електродів ГЕК в умовах циклювання протягом тривалого часу, високих температур експлуатації та швидкої зміни потенціалів є  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub> i Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [243]. Фази, з даної діаграми Li–Mn–O, обмеженої оксидами Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>–LiMnO<sub>2</sub>– $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>, мають структуру шпінелі або структуру NaCl. Також спостерігаються такі фази, як Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ z ≤ 0,33), і в цих заміщених фазах додаткові іони Li<sup>+</sup>, що займають положення Mn, нормалізують структуру за рахунок збільшення середньої валентності.

Найкращі електродні матеріали мають такий склад та таку електронну будову атомів, що забезпечували б процес інтеркалювання, при цьому зони провідності повинні залишатись стабільними. При даному процесі запобігається утворення інших фаз. Перевагою шпінельної структури є те, що вона має незаповнені катіонами октапорожнини та тетрапорожнини, саме вони формують просторову сітку, що є оптимальною для дифузії іонів літію. Також шпінелі ще розглядають як тверді розчини не постійного складу.

Синтез шпінелі Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (0<z<0,5) проводили за традиційною керамічною технологією, яка добре перевірена та вивчена. При твердофазному спіканні можна керувати з високою точністю складом, морфологією та структурою, легко контролювати діапазон коливання складу, час спікання та температуру, що дозволяє отримати гетерогенну однофазну або багатофазну систему з потрібним розподілом розміру зерна, граничною морфологією чи включеннями. Також, підвищена температура синтезу (1173-1773 K) допомагає повністю вивести воду з матеріалу, що випливає з термограми спікання. Ці факти дозволяють розглядати керамічний метод як один із

методів, що подає великі надії для промислового виробництва електродних матеріалів для конденсаторних гібридних систем [244].

Синтез літій-марганцевої шпінелі (ЛМШ) складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub>, що в подальших дослідженнях використовується у якості матеріалу позитивного електрода, здійснювали з використанням оксиду марганцю (IV)  $MnO_2$  та гідроксиду літію *LiOH*. Для обчислення складу шихти, що має бажане співвідношення складу, використовувались такі міркування [245]: якщо молярна частка кожного компонента була *a*, *b*, а молекулярна маса була *a'*, *b'*, відповідно, середня молекулярна маса суміші D складає D = aa' + bb'. Ваговий відсоток компонентів суміші становить:

$$K_A = \frac{aa' \cdot 100}{D}; \ K_B = \frac{bb' \cdot 100}{D}.$$

Вихідні сполуки оксидів  $MnO_2$  та *LiOH* використовували марки ЧДА. Шихту розраховують для отримання шпінелі Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub>, де *z* повинно змінюватися від 0,0 до 0,5 з заданим кроком 0,1. Вагові пропорції вихідних оксидів і гідроксидів матеріалів, використовуваних для отримання 20 г вищевказаної речовини, подані в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Отримання кількості вихідних оксидів шпінелі загального складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub>

Z	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
LiOH, г	4,80	5,45	6,11	6,81	7,55	8,34
MnO <sub>2</sub> , г	21,84	21,33	20,77	20,19	19,56	18,90

Порошкову суміш подрібнюють і гомогенізують у млині з додаванням дистильованої води. Після випаровування води з отриманого матеріалу формувались брикети. Їх висушували на повітрі при температурі 393 К, а потім 5 годин спікали в муфельній печі за температури 1173 К. Охолодження відбувалось в режимі вимкненої пічки, після охолодження брикети подрібнювали. В отриманий порошок в якості пластифікатора додавали 10% водорозчинний синтетичний полімер (ПВС). Пресовані таблетки 3 години спікали за температури 1473 К на повітрі. Охолодження, знову ж таки, відбувалось в режимі вимкненої пічки [195].

Найшвидший і найточніший метод визначення фазового складу та розміщення іонів по кристалографічних позиціях – є метод рентгеноструктурного аналізу. Рентгенодифракційний аналіз зазвичай застосовується для вивчення основних параметрів ґратки, також фазового складу і мікронапруг, розподілу катіонів і впорядкування шпінельної системи, а також для оцінки ступеня дефектності кристалічної ґратки [246, 247].

Дифрактограми заміщених шпінелей на відміну від дифрактограм незаміщених шпінелей відрізняються тим, що лінії зміщуються у бік більшого або меншого кута  $\theta$ , і при збільшенні кута зміщення стають більш очевидними. 3 дифрактограм розраховувались параметри ґратки ЛМШ. Точність параметрів ґратки ЛМШ залежить насамперед від умов зйомки отриманих дифрактограм та ідеальності кристалічної структури шпінелі [247].

Експериментальні дифрактограми отримувались за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 у випромінюванні Cr-Kα<sub>1</sub>, U = 35 кB, I = 10 мА. Запис дифрактограм здійснюваввся в файл на компютері з якого за допомогою спеціально розробленої програми проводилось управління дифрактометром.

Рентгенівські дифрактограми обробляли за допомогою комп'ютерної програми FullProf [248]. Принцип роботи програми, заснованої на методі Ритвельда [249]. Виходячи з того, що в залежності від положення катіонів в кристалографічних підґратках їх вплив на інтенсивність дифракційних максимумів буде різною, за допомогою програми FullProf було визначено положення різних металів у структурі шпінелі та, так званий, кисневий параметр.

За даними рентгеноструктурного аналізу зразки систем Li[Mn<sub>2-z</sub>Li<sub>z</sub>]O<sub>4</sub>, де z = 0,0 - 0,5 (крім z = 0,2) після попереднього спікання (1173 К) містять дві фази. Остаточний відпал зразків за температури 1473 К призводить до формування однофазної системи (рис. 4.3, табл. 4.2).



Рисунок 4.3 – Дифрактограми матеріалу Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> (а) після першого спікання, T = 1173 К; (б) після другого спікання, T = 1473 К

Дифрактограми всіх інших систем є подібними, тому, на нашу думку, наводити їх всіх в роботі недоцільно.

Таблиця 4.2 – 1	Катіонний	розподіл
-----------------	-----------	----------

шпінелі складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub>

Z	Структурна формула шпінелі
0,0	$(Li_{1,0})[Mn_2]O_4$
0,1	$(Li_{1,0})[Mn_{1,92} Li_{0,08}]O_4$
0,2	$(Li_{1,0})[Mn_{1,84} Li_{0,16}]O_4$
0,3	$(Li_{1,0})[Mn_{1,76} Li_{0,24}]O_4$
0,4	$(Li_{1,0})[Mn_{1,67} Li_{0,33}]O_4$
0,5	$(Li_{1,0})[Mn_{1,50} Li_{0,50}]O_4$

В залежності від ступеня заміщення в системі Li-Mn-O та режиму термічного відпалу, утворюється основна фаза шпінелі та незначна кількість додаткових фаз. Наприклад, в системі з основною фазою Li[Mn<sub>2-z</sub>Li<sub>z</sub>]O<sub>4</sub>, z = 0, отриманій при температурі попереднього спікання 1173 К, міститься 15 мас. % оксиду марганцю Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Підвищення температури відпалу до 1473 К призвело до утворення однофазної шпінелі. Для отримання зразків

Li[Mn<sub>2-z</sub>Li<sub>z</sub>]O<sub>4</sub> (z = 0,1; 0,3 – 0,5), температура спікання яких 1173 K, крім шпінелі, додатковою фазою є Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. Зі збільшенням ступеня заміщення вміст вказаної фази дещо збільшується, проте після остаточної термообробки за температури 1473 K всі зразки стають однофазними. Хочеться відмітити, що зразок з z = 0,2 був однофазним вже після попереднього спікання.

За допомогою програми FullProf [248] з використанням рітвельдівського аналізу для обробки експериментальних дифрактограм було визначено розподіл катіонів за підгратками шпінелі (табл. 4.2).

Експериментально визначені параметри елементарної комірки *а* в залежності від ступеня заміщення показані на рис. 4.4. З рисунка видно, що ріст ступеня заміщення призводить до зменшення сталої ґратки. Даний факт пояснюється нами тим, що зменшується концентрація іонів марганцю з великим іонним радіусом та збільшується концентрація іонів літію, іонний радіус яких є меншим. Також на зміну сталої ґратки мають вплив: перерозподіл іонів між підгратками; упорядкування іонів у межах підґратки, наявність точкових дефектів та втрата летких катіонів (Li<sup>+</sup>) і оксигену (O<sub>2</sub>)



Рисунок 4.4 – Залежність параметра елементарної комірки шпінелі Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> від ступеня заміщення

[238]. Дефіцит іонів літію призводить до деформації шпінельної гратки (постійна гратки зменшується).

За результатами аналізу експериментальних дифрактограм методом Рітвельда було встановлено, що в тетрапорожнинах розміщуються тільки іони літію, а іони марганцю та решта іонів літію займають октапорожнини. Тому очікувану структурну формулу системи можна записати як (Li)<sub>тетра</sub>[Mn<sub>2-</sub> <sub>z</sub>Li<sub>z</sub>]<sub>окта</sub>O<sub>4</sub>. З табл. 4.2 видно, що іони літію в структурі недостатні порівняно з очікуваним складом. Це може бути пов'язано з вищезгаданою причиною – втратою частини летких катіонів (Li<sup>+</sup>) при спіканні. Як видно з рис. 4.5 шпінельна система LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при заміщенні іонами Li<sup>+</sup> демонструє поступове вмісту Mn октаедричних положеннях. Іони літію зниження y перерозподіляються між тетра- та октаположеннями.



Рисунок 4.5 – Залежність вмісту катіонів різних типів в тетра- та октапорожнинах шпінелі Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> від ступеня заміщення

В атмосферу при високих температурах зі структури шпінелі вилітає кисень, який під час охолодження повертається з атмосфери і входить в структуру відновлюючи аніонну підґратку. Даний кисень може займати регулярне і нерегулярне положення, в результаті чого кисневі тетраедри

можуть зазнавати незначних спотворень [238]. Надстехіометрія по кисню та кисневі вакансії призводять до значних змін електричних та електрохімічних характеристик матеріалів зі структурою шпінелі.

У шпінельній ґратці аніон має здатність зміщуватися зі свого положення викликаючи часткову її деформацію, що дозволяє замінювати катіони в структурі у широкому діапазоні. Кисневий параметр, що характеризує величину аніонного зсуву, пов'язаний з координатами X, Y, Z іонів кисню. Збільшення вмісту літію в структурі призводить до зсуву кисню до катіона Li<sup>+</sup>, що знаходиться біля вершини елементарної комірки (рис. 4.1). Даний факт впливає на зменшення величин X, Y та Z при зростанні ступеня заміщення.

### 4.2 Питома електропровідність літій-марганцевої шпінелі залежно від її складу

Імпедансна спектроскопія – це результативний метод дослідження впливу складу електродного матеріалу на частотні характеристики матеріалу і діелектричні властивості, а також характеристики процесу передачі заряду в матеріалі. Основою методу є аналіз відгуку системи після накладання на неї електричного сигналу [250, 251].

Для виготовленої нами системи графіт / Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> / графіт проводились імпедансні дослідження. У роботі [252] представлена схема структурної побудови конденсаторної системи для імпедансної спектроскопії. Досліди проводились за допомогою спектрометра *Autolab PGSTAT 12/FRA* – 2 в частотному інтервалі 10<sup>-3</sup>Гц – 10<sup>6</sup>Гц.

На рис. 4.6 подано діаграми Найквіста системи графіт /досліджуваний матеріал / графіт дійсної та уявної частки опору матеріалу фазового складу шпінелі  $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$  (z = 0,0-0,5) за температури 293 К (температура кімнатна). На електронну складову провідності, окрім дифузійної складової, яку забезпечують перенесення іонів  $Li^+$ , вказують годографи імпедансу, що мають напівокруглу форму практично для всіх матеріалів. Значення  $\omega$  і R, для

розрахунку ємності матеріалу з  $\omega \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{C} = 1$ , визначались положенням максимального значення дуги на кривій імпедансу [253]. Розраховане значення ємності лежить в інтервалі 3-4 пФ, а її залежність від ступеня заміщення *z* є несуттєвою.



Рисунок 4.6 – Діаграми Найквіста ЛМШ різного ступеня заміщення z

Залежність провідності  $\sigma$  від частоти f при різних температурах для матеріалів фазового складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,0-0,5) подано на рис. 4.7. В інтервалі частот 0.01 - 1 Гц, як видно з рисунка, спостерігається залежність провідності від частоти практично для всіх матеріалів. Поведінка даної залежності в інтервалі частот вище 1 Гц і до ~  $10^5$  Гц є слабо вираженою. На нашу думку, залежність провідності в низькочастотному діапазоні обумовлена дифузійними процесами, що протікають в досліджуваних матеріалах, тобто при переміщенні іонів Li<sup>+</sup> в структурних порожнинах шпінельних матеріалів. При підвищенні температури дана залежність є більш вираженою, що характерно для природи провідності напівпровідника.



температурах

Відношення між частотою зовнішнього електричного поля та провідністю, на думку авторів [254], є чи не найголовнішим критерієм визначення процесу провідності. У випадку стрибкового механізму провідність зростає з збільшенням частоти. У випадку зонної провідності, остання фактично не зв'язана з частотою електричного поля. Ця залежність починається з частот  $f = 10^9 - 10^{11} \Gamma \mu$  [254].

Автори [255] для інтерпретації результатів АС-провідності від частоти розглядали шпінель як багатошаровий конденсатор, в якому межі зерен та самі зерна володію різними провідними властивостями (рис. 4.8). Якщо припустити, що полікристалічна шпінель утворена з великих областей, відносно високої провідності, що має діелектричну проникністю та питомий опір, розмежовані одна від одної слабопровідними прошарками невеликої товщини, в яких межі зерен мають високий опір, а зерна – низький. В такому випадку стає зрозумілим ріст провідності з частотою, врахувавши «шунтування» граней зерен полікристалу при певній частоті. У діапазоні ємнісний високочастотному опір £ значно низький В



Рисунок 4.8 – Еквівалентна схема ланки зерно – міжзеренна границя [255]

порівнянні з активним опором. В результаті впливом міжгранулярного бар'єру на ділянці «зерно-межа» полікристалу можна ігнорувати, а електропровідність обумовлюватиметься властивостями зерен. Цей ефект характеризується збільшенням питомої провідності шпінелі σ, а зі збільшенням частоти електричного поля зниженням енергії активації дифузного процесу. У випадку, коли в шпінелі присутня перколяційна складова провідності, задовольняється співвідношення [256]:

$$\sigma(\omega)_{\text{пов}} = \sigma(0) + \sigma(\omega), \qquad (4.1)$$

в якому  $\sigma(\omega)_{\text{пов}}$  – загальна провідність,  $\sigma(0)$  – провідність постійного струму.

Залежність  $\sigma(\omega)$  визначається наступним співвідношенням:

$$\sigma(\omega) = A \cdot \omega^k, \tag{4.2}$$

де A – величина незалежна від температури,  $\omega$  - циклічна частота, а k – нахил кривої високочастотної дисперсії, межа значень якої знаходиться в інтервалі від 0 до 1. Графік залежності провідності від частоти для матеріалів складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,0-0,5) наведено на рис. 4.9. Чисельні наближення за рівнянням (4.1) значень  $\sigma_0$ , A, s подано в табл. 4.3. Виходячи з вищенаведених міркувань, із загальної провідності можна виокремити її складову при постійному струмі.

Таблиця 4.3 – Значення величин  $\sigma_0$ , A, s в результаті теоретичного моделюванні

Z	$\sigma_0 (OM^{-1} \cdot M^{-1}) \cdot 10^{-3}$	S	A, c <sup>-1</sup>
0,0	9,6	1	1,67.10-8
0,1	12,8	0,6	6,09·10 <sup>-7</sup>
0,2	40,3	0,8	1,06.10-7
0,3	6,9	1	1,31.10-9
0,4	5,7	1	1,61.10-9
0,5	3,9	1	2,10.10-9

Для дослідження діелектричних властивостей отриманих шпінелей було отримано частотну залежність уявної  $\varepsilon''$  і дійсної  $\varepsilon'$  складових діелектричної проникності на основі експериментального спектру імпедансу. На рис. 4.10 приведені залежності дійсної та уявної складових діелектричної проникності від частоти за температури 293 К. Аналізуючи дану частотну залежність, відмічаємо, що для досліджуваних матеріалів із зростанням частоти зменшуються значення складових діелектричної проникності  $\varepsilon'$  та  $\varepsilon''$ . Частотні залежності побудовані в логарифмічному масштабі показують, що уявна компонента  $\varepsilon''$  діелектричної проникності моделюється прямою, а дійсна


компонента  $\varepsilon'$  наближається до мінімальних значень в широкому діапазоні частот.

гисунок 4.9 – Криві залежності провідності від частоти для матеріалів складу  $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$  (z = 0, 0 - 0, 5) ( $\blacksquare$  – експериментальна, – теоретична)

Як стверджують автори [257], між стрибкоподібним механізмом провідності та поведінкою діелектричної провідності для шпінельвмісних матеріалів присутній чіткий взаємозв'язок, який, як і в нашому випадку, полягає в зменшенні значень уявної є" і дійсної є' складових із зростанням



Рисунок 4.10 – Залежності дійсної  $\varepsilon'(-\blacktriangle-)$  та уявної  $\varepsilon''(-\blacktriangledown-)$  складових

діелектричної проникності зразків складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,0-0,5) частоти. Обґрунтуванням такого взаємозв'язку може бути можливість прояву в шпінелях явища поляризації, аналогічного до механізму провідності. Завдяки обміну Mn<sup>3+</sup> $\leftrightarrow$ Mn<sup>4+</sup>+e<sup>-</sup> відбувається локальна міграція електронів у напрямку ліній напруженості електричного поля. Такі міграції обумовлюють шпінельну поляризацію, через що поле всередині матеріалу зменшується. Зниження поляризації при зростанні частоти відбувається за рахунок припинення за певної частоти обміну електронами  $Mn^{3+}$  та  $Mn^{4+}$  внаслідок прикладеного електричного поля. Отже, при зростанні частоти діелектрична стала  $\varepsilon'$  зменшується. Механізм змін частотних характеристик діелектричної проникності досліджуваних матеріалів, як свідчать дані аналізу рис. 4.10, залежить, насамперед, від їх складу.

### 4.3 Кінетика накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на основі літій-марганцевої шпінелі

3 метою аналізу раціональності застосування  $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$  (z = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) як активного матеріалу електрода в ГЕК, були проведені дослідження з вивчення електрохімічних властивостей вказаного матеріалу у водному 3M розчині сульфату літію.

При виборі активного матеріалу електрода ДЛЯ гібридних електрохімічних систем при використанні водних електролітів слід виділити важливий фактор – це розкладання води. Адже при потенціалах, що перевищують вікно стабільності води, спостерігається вихід О<sub>2</sub>. В той же час, зменшення потенціалу нижче вікна стабільності призводить до виходу H<sub>2</sub>. Однак, якщо електродний матеріал має високий потенціал, то вікно стабільності може бути переміщене у вищу чи нижчу потенціальну область. Використання в електрохімічній системі такого матеріалу як активного електрода дозволить їй працювати при вищих напругах, а, відповідно, і підвищити енергетичні хараткеристики [258, 259]. Властивості синтезованої нами ЛМШ, з огляду на вищесказане, дозволяють використовувати останню в якості робочого матеріалу електродів ГЕК.

Використання у якості електроліту саме сульфату літію описано в [259]. Авторами спостерігались піки в від'ємній та додатній областях (відносно Ag/AgCl) при напругах -1.0 В та 1.5 В, відповідно. Відмічаємо, що вікно стабільності розчину складає ~ 2.5 В, в той як для води воно складає ~ 1.2 В, саме завдяки використовуваного літійвмісного шпінельного матеріалу у якості електродного [259]. Даний факт в чергове підтверджує, що використання матеріалів, що характеризуються стабільною поведінкою під час електрохімічних процесів з використанням водних розчинів літійвмісних електролітів, є перспективним для забезпечення високих питомих енергетичних параметрів гібридних систем.

Синтезований матеріал фазового складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) застосовувався нами сумісно з 3 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> електролітом для отримання потенціодинамічних залежностей (рис. 4.11, швидкість сканування s = 0.5 мB/c). Отримані вольтамперні залежності дають змогу констатувати, що для потенціального вікна в межах 0.1-1.4 В спостерігаються два окислювально-відновні піки в інтервалі ~1 – 1.1 В в додатній та ~0.65 - 0.75 В у від'ємній областях, відносно Ag/AgCl електроду порівняння. Ці максимуми і мінімуми обумовлені деінтеркаляцією/інтеркаляцією іонів літію з / в структуру ЛМШ. Тобто, процес заряду супроводжується виходом іонів літію з вузлів кристалічної ґратки шпінелі та появою анодних піків на потенціодинамічних залежностях. Відповідно, в процес розряду іони літію відновлюють свої попередні положення внаслідок чого на вольтамперних кривих спостерігається поява катодних піків [260, 261].



Рисунок 4.11 – Вольтамперні залежності матеріалу складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,0-0,5) у 3 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (s = 0,5 мB/c)

Оборотні літій-іонні електрохімічні процеси інтеркаляції/деінтеркаляції при дослідженні ЛМШ можуть бути описані як:

$$LiMn_2O_4 \leftrightarrow Li_{1-k}Mn_2O_4 + kLi^+ + ke^- (0 \le k \le 1).$$

Висота піків, що утворюються під час процесу інтеркаляції / деінтеркаляції вказує на числове значення переносу заряду, необхідного для здійснення окислювально-відновлюваних реакцій. Порівняння числових значень цього заряду визначають за допомогою потенціодинамічних кривих (рис. 4.11). Таким чином, аналіз вольтамперних залежностей дозволив встановити, що максимальна величина перенесеного заряду, а, відповідно, і ємність зафіксована для матеріалу фазового складу Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>/3M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Так, для вказаного матеріалу при заряді величина перенесеного заряду становить 36 Kл/см<sup>2</sup>, при розряді дана величина складає 25,5 Kл/см<sup>2</sup>. Аналізуючи рис. 4.12, відмічаємо, що для ЛМШ з z = 0.5 в порівнянні з вищезгаданим матеріалом (z = 0.2) питоме значення ємності, тобто величина перенесеного заряду, зменшується більш ніж в два рази при використанні 3 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і швидкості сканування s = 0.5 мВ/с.



Рисунок 4.12 – Значення питомої ємності матеріалу складу  $Li_{1+z}Mn_{2-z}$ <sub>z</sub>O<sub>4</sub> в 3 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в залежності від ступеня заміщення *z* (*s* = 0.5 мB/c)

При збільшення швидкості сканування відмічаємо зміщення піків в процесі заряду/розряду в бік більшого/меншого потенціалів, відповідно (рис. 4.13). З'ясовано, що зростання швидкості сканування *s* призводить до лінійного збільшення пікового струму. Даний факт підтверджують літературні джерела [261, 262] та пов'язують його з окислювально-відновними властивостями Mn<sup>3+</sup> і Mn<sup>4+</sup>, наявних у структурі LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Рисунок 4.13 – Потенціодинамічні криві матеріалу фазового складу Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> при різних швидкостях сканування

Заряд/розрядні криві при густині струму 25 мА/см<sup>2</sup> матеріалу фазового складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> представлені на рис. 4.14. Для всіх досліджуваних зразків на гальваностатичних залежностях спостерігаємо появу двох потенціальних плат, які, як відмічалось для потенціодинамічних досліджень, обумовлені окислювально-відновними реакціями. Різке збільшення потенціалу починаючи з 1.1 В на кривих заряду є результатом початку процесу виходу кисню. Протягом періоду розряду потенціальне плато спостерігається в інтервалі 0,95 – 0,65 В, а вже при напрузі 0,65 В проявляється різке зниження потенціалу, що свідчить про завершення процесу розряду.



Рисунок 4.14 – Гальваностатичні залежності матеріалу складу  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  (z = 0,0-0,5) у 3 М водному електроліті  $Li_2SO_4$  відносно Ag/AgCl електроду порівняння

Обчислені з гальваностатичних кривих значення питомої ємності матеріалів складу Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> у 3 M водному електроліті солі Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в залежності від ступеня заміщення z за співвідношенням  $C_{\text{пит}} = \frac{I \cdot t_{\text{роз}}}{m}$ , в якому I – величина струму заряду/розряду, m – масовий вміст активної матеріалу,



Рисунок 4.15 – Залежність питомої ємності від ступеня заміщення *z* при густині заряд/розрядного струму 25 мА/см<sup>2</sup>

 $t_{po3}$  – час розряду комірки, подано на рис. 4.15. Аналізуючи рис. 4.15 видно, що максимальна питома ємність 39 мА·год/г спостерігається для системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>/ 3M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, що добре корелюється з даними потенціодинамічних досліджень.

Для вивчення фізико-хімічних процесів, що протікають на межі розділу електрода/електроліт, застосовується метод електрохімічної імпедансної спектроскопії (СЕІ). Цей метод ґрунтується на систематичному підході, при якому експериментальний об'єкт вивчається як еквівалентна електрична схема (EEC), що включає елементи, які описують межі фазового розділу.

На рис. 4.16 представлено імпедансні спектри лля системи  $Li_{1+7}Mn_{2-}$  $_{z}O_{4}/3$  M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (z = 0,0-0,5), які вказують на те, що незалежно від ступеня допування літієм поведінка матеріалу електрода є подібною. Для області високими 3 (f > 5000 Гц) імпедасною частотами кривою є деформоване півколо з малим радіусом, що може свідчити про те, що на стику утворюється межі поверхневий твердотільний прошарок. діапазоні У частот 10 Гц < f <5000 Гц імпеданс являє собою пряму лінію, нахилену ~ 45° до осі Z', що обумовлено процесами дифузії іонів літію. Експериментальна крива В



Рисунок 4.16 – Спектри імпедансу системи  $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_2$ .  $_z\text{O}_4/$ 3 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (z = 0,0-0,5)

низькочастотній області (f < 10 Гц) має форму злегка похилої лінії та характеризує блокування неделітійованого електрода при потенціалі рівноваги. Зростання ступеня заміщення літієм в основному впливає на значення уявного та дійсного опорів в області низьких частот спектру, а їх значення при z = 0.1 і z = 0.2 є трохи вищими, ніж при z = 0.0; ці показники зменшуються при z > 0.2. Кут відхилення між спектром і уявною віссю Z"

також збільшується, що може вказувати на перевагу дифузійних обмежень над кінетичними.

З огляду на вищесказане, нами пропонується еквівалентну електричну схему, показану на рис. 4.17, для наближення кривих експериментально отриманих даних, що відображають процеси поляризації шпінельвмісного електрода.

У цій ЕСС –  $R_s$  – опір електроліту та підвідних контактів,  $CPE_I$  – елемент, який відображає процес дифузії іонів літію через границю розчину електро-

да/електроліту,  $R_1$  – опір вказаного процесу,  $CPE_2$  – елемент, матеріалом якого є ЛМШ

який описує просторовий розподіл заряду в шпінелі,  $R_2$  – опір передачі заряду в шпінелі. Як описано вище, величина опору процесу, яка може описувати утворення ПЕШ електроді активним матеріалом якого є ЛМШ, дуже мала, і тому ці процеси не враховувались при проектуванні ЕЕС. Показники ЕЕС розраховувались з використанням комп'ютерного програмного забезпечення ZView-2. Результати моделювання приведені в табл. 4.4

Таблиця. 4.4 — Значення елементів ЕЕС для системи  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  / 3M  $Li_2SO_4$ 

Z	R <sub>ел</sub> , Ом	R <sub>1</sub> , Ом	R <sub>2</sub> , Ом	СРЕ <sub>1</sub> -Т, мОм·с <sup>-</sup> 1/2	СРЕ <sub>2</sub> -Т, Ф	CPE <sub>1</sub> -P	CPE <sub>2</sub> -P
0,0	3,48	24,1	10228	0,025	0,014	0,33	0,93
0,1	3,46	24,5	11992	0,026	0,013	0,37	0,95
0,2	3,51	24,6	13349	0,026	0,012	0,34	0,94
0,3	3,49	26,4	7544	0,025	0,014	0,34	0,89
0,4	3,50	28,8	6872	0,024	0,017	0,35	0,86
0,5	3,82	30,2	5938	0,022	0,018	0,38	0,85

Як видно з результатів моделювання, значення параметрів  $R_s$ ,  $CPE_1$ ,  $R_1$  залишаються майже без змін. Це свідчить про те, що збільшення ступеня заміщення не спричиняє впливу на параметри, що характеризують процеси на межі поділу. Максимальний вплив ступінь заміщення чинить на параметр  $R_2$ , що описує просторовий розподіл зарядів в шпінельній матриці.

Отже, досліджено вплив умов синтезу на структурні, фізико-хімічні та електричні властивості літій-марганцевої шпінелі складу  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  (z = 0,0 - 0,5). Експериментально визначені параметри елементарної комірки a в залежності від ступеня заміщення. Встановлено, що в тетрапорожнинах розміщуються тільки йони літію, а йони марганцю та решта йонів літію займають октапорожнини. Шпінель складу  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  (z = 0,0-0,5) була застосована в якості активного матеріалу електрода в макетах ГЕК та були досліджені її електрохімічні властивості. Обчислені з гальваностатичних кривих значення питомої ємності для згаданого матеріалу становить 39 мА·год/г, що добре корелюється з даними потенціодинамічних досліджень.

#### Література до розділу

### РОЗДІЛ 5 ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ГІБРИДНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗОЗАМІЩЕНОЇ ШПІНЕЛІ СИСТЕМИ Li-Mn-Fe-O

#### 5.1 Синтез нанорозмірних шпінелей складу LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub>

Як вже згадувалось в попередньому розділі, оксиди перехідних металів, зокрема LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, викликає зацікавленість дослідників насамперед завдяки незворотними фазовим перетворенням при процесах інтеркаляції / деінтеркаляції літію, а також в плані її модифікації. Це стосується, як правило, їх катіонних та аніонних заміщень, а також, що немаловажно, створення композитів основі. Вибір елемента на ïχ заміщення, ЯК правило, підпорядковується ряду правил та полягає в тому, щоб не руйнуючи порожнин кристалічної гратки забезпечити ступінь окислення марганцю на рівні +4. Підвищення електропровідності та стабілізації структури можлива за рахунок залізом. Згадані заміщення марганцю автори використовували високотемпературний синтез, який приводить до утворення частинок, що мають мікронні розміри. На нашу думку, і це здається логічним, при обранні ступеня заміщення, способу та режимів синтезу, слід провести аналіз фазової діаграми систем на їх основі. Виходячи з вище сказаного, вважаємо за потрібне представлення фазової діаграми з отримання змішаних оксидів металів зі структурою шпінелі в системах Li-Mn-Fe-O представлені у фазовій діаграмі (рис. 5.1) [263]. Фазова діаграма представляє собою серію сполук твердих розчинів, формування яких передбачається можливим про врахуванні концентрації вихідних прекурсорів. Діаграма також демонструє, що існує ряд комбінацій, які унеможливлюють отримання фазово чистої шпінелі.

Аналізуючи дані літературних джерел [263, 264, 265, 266], можна відмітити наступне: при варіюванні концентрацій та температур отримання шпінелей відбуваються зміни як у фазовому складі системи Li-Mn-Fe-O, так і в параметрах її структури. Тому, на нашу думку, існує необхідність застосування новітніх методик синтезу, таких як золь-гель метод [267, 268], гідротермальний метод [269, 270], керамічний метод [271] та ін., а також їх модифікацій, під час застосування яких при невисоких



Рисунок 5.1 – Ізотермічний переріз фазової діаграми системи Li-Mn-Fe-O [263]

температурах можливий синтез фазово чистих матеріалів з стабільною структурою та високими електрохімічними показниками. Слід відмітити, що кожній з перелічених методик характерні свої особливості та недоліки. Так, керамічний метод отримання шпінелей передбачає використання достатньо високих температур, що призводить до утворення матеріалу у вигляді крупнозернистих полікристалів, розміри кристалітів яких становлять десятки ангстрем. Даний метод отримання накладає обмеження на застосування цих матеріалів у якості електродів електрохімічних конденсаторів, що працюють на явищі утворення ПЕШ, внаслідок недостатньо розвинутої морфології та, відповідно, невеликих значення питомої площі поверхні. Орім цього, при використанні сполук з летких компонент (наприклад, літію) існує висока імовірність їх втрати, внаслідок застосування високих температур отримання. Можливість отримання шпінелей з наперед заданою морфологією передбачає гідротермальний метод, завдяки контролю тиску і температури синтезу при використанні автоклава [272, 273, 274]. Щоправда, даним методом важко досягнути фазово чистого складу шпінелей, коли мова йде про шпінельні структури із змінним фазовим складом. Це стосується відтворюваності отриманих сполук при повторних експериментах з подібними умовами. Зольфункціональних гель синтез використовується для одержання наноструктурованих шпінельних сполук. Даний метод відноситься до тих методів, що передбачають утворення системи з сполук, розчинених у водному середовищі. Це дозволяє отримати більш рівномірний вміст матеріалу, забезпечуючи при цьому необхідний нам фазовий склад та морфологію. Цей спосіб характеризується достатньою кількістю параметрів, які можуть бути змінені для отримання набору характеристик, необхідних для кінцевого продукту: типу вихідних компонентів, співвідношення між ними, рівень рН та температури отримання. Контрольована невисока температура синтезу дозволяє одержати потрібний нам нанорозмірний матеріал з достатньо високою площею поверхні. Забезпечення фазової рівномірності добиваються, як правило [275, 276], зміною рівня рН. Слід відмітити, що вплив зміни даного показника при цьому на морфологію є несуттєвим. Для забезпечення монофазної шпінельної системи, як стверджують автори [276], оптимальним є діапазон рівня рН від 4 до 8. Вищенаведені твердження схилили наш вибір в бік золь-гель методу.

Li-Mn-Fe-O Синтез нанодисперсної системи золь-гель методом відбувався наступним чином. При температурі 330 К в дистильованій воді прекурсорів  $LiNO_3$ ·3H<sub>2</sub>O,  $Mn(NO_3)_3$ ·6H<sub>2</sub>O одержували розчини та Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Змішування розчинів проводилось за допомогою магнітної мішалки шляхом їх покрапельного додавання. Для отримання рН на рівні 4 та 8 до одержаної суміші додавався аміак. Після додавання аміаку розчин для висушування та отримання золю, а потім гелю поміщали в термостат при температурі 330 К. Виходячи з аналізу літературних даних [267, 268, 275, 276] та аналізу фазових діаграм, нами було вибрано температуру кінцевого відпалу (673, 873 та 1073 К), а також час 300хв для всіх одержаних матеріалів, що дає можливість отримати максимально розвинуту питому поверхню матеріалів з контрольованим фазовим складом. Таким чином, нами отримано шпінель очікуваного складу LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,05; 0,2; 0,5; 1).

#### 5.2 Термогравіметричний аналіз отриманих шпінелей

Як стверджують автори [276, 277, 278], для досліджень змін маси, перебігу хімічних реакцій та структурних фазових переходів, які мають місце при підвищенні температури в одно- та багатокомпонентних системах, доцільно вивчати за допомогою диференціального термічного аналізу (ДТА). Насправді, всі процеси, які викликані зростанням температури (фазові переходи, зміни структурних властивостей), завжди супроводжуються ендотермічними або екзотермічними перетвореннями.

Зазвичай результати отримані методом диференціального термічного аналізу співставляють результатами отримані методом 3 термогравіметричного аналізу, оскільки вони доповнюють один одного, дозволяючи визначити інтенсивність процесу, що відбувається під час нагрівання системи, і з'ясувати характер структурних чи фазових змін, внаслідок теплового впливу цих процесів. Переважно вище перечислені процеси супроводжуються ендотермічним ефектом, який може бути спровокований фізичними явищами (наприклад, випаровуванням) ЧИ хімічними реакціями. Екзотермічний ефект включає лише окислювальновідновний процес і деякі структурно-фазові переходи.

Для дослідження поведінки ксерогелів нітратів заліза, марганцю та літію перед їх спіканням та визначення діапазону температур, які призводять до втрати маси і можливих екзо- й ендотермічних реакцій при цьому, нами було проведені термічні дослідження за допомогою дериватографа Q-1500D.

тиглів дерифатографа заповнювався отриманим гелем, Один 3 висушеним при температурі 330 К, в середину якого поміщалась термопара. Температура печі вимірювалась другою термопарою, що була поміщена в другий тигль. При таких умов температура зразка та інертної речовини збільшується рівномірно. При фіксуванні виділення чи поглинання теплоти в досліджуваному зразку гальванометр подає сигнал, що відповідатиме по напрямку і величині різниці температур відповідному термоефекту. Дериватограми отриманих нами зразків ксерогелів з різним рівнем рН, знімались на дериватографі при швидкості лінійного нагріву 10 К/хв в інтервалі температур 290-1170 К. Попередньо нами була отримана корекційна крива порожнього фарфорового тигля у відповідному температурному діапазоні. Рис. 5.2 демонструє отримані оцифровані криві ТГ та ДТА для зразків з рівнем pH=4. Як видно з рисунка, в околі температури 350-390 К спостерігається перша втрата маси, що, на нашу думку, пов'язані з адсорбцією на поверхні ксерогелю під час сушіння води та газових продуктів.



Рисунок 5.2 – Дериватограми матеріалу очікуваного складу LiMn<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> (pH = 4)

Слід зазначити, що в системах з високим рівнем pH (pH=8) втрата маси складає 19-21 %, тоді як при pH=4 даний показник корелюється в межах ~ 30 %. Імовірно, даний факт пов'язаний з високим вмістом аміаку, температура вигорання якого є вищою та меншим вмістом води присутній в цих зразках. При порівнянні інтенсивності ендотермічних піків для зразків з різним рівнем pH=4 (puc. 5.2) та pH=8 (puc. 5.3) хотілось би відмітити, що вона практично однакова. Проте, як видно з рисунків, пік для pH=8 дещо зміщений в сторону нижчих температур. На нашу думку, це зумовлено наявністю слабо зв'язаних молекул води, що і призводить до виділення основної теплоти при нижчих температурах. Наступний пік втрати маси припадає на діапазоні температур 610-720 K (pH=4) та 640-760 K (pH=8). Якщо для першого випадку процес втрати маси відбувається повільніше та становить ~24 %, то зафіксований ендотермічний пік (рис. 5.3) свідчить про більш інтенсивну



Рисунок 5.3 – Дериватограми матеріалу очікуваного складу LiMn<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> (pH = 8)

втрату маси (~ 40 %) при збільшенні рівня pH. На нашу думку, даний факт дає можливість стверджувати про втрату азотовмісних продуктів зразків з ростом додавання аміаку. Дані термогравіметричного аналізу вказують на користь

нашого припущення щодо втрати маси з ростом ступеня насичення аміаком при яких втрата маси у випадку з вищим рівнем pH більша майже в 2 рази. Подальший нагрів призводить до втрати маси, що знаходиться поза межами похибки експерименту. Проте, слід відмітити, що на кривих ДТА мають місце мало інтенсивні піки пов'язані, найбільш ймовірно, з фазовими перетвореннями в цих системах.

Як згадувалось вище, існуючі літературні дані вказують на можливість формування оксидних фаз різних конфігурацій під час синтезу подібних систем в певному температурному діапазоні структурної стабільності. Для дослідження структури та встановлення фазових змін, які відбуваються під час синтезу матеріалів, було проведено їх Х-променевий структурний аналіз.

## 5.3 Вплив умов золь-гель синтезу на структуру та фазовий склад шпінелей системи Li-Mn-Fe-O

# 5.3.1 Вплив температури синтезу та рівня кислотності середовища на дисперсність отриманих шпінелей

За допомогою скануючої електронної мікроскопії досліджували вплив умов синтезу, складу матеріалу фарадеївського електрода та температурного діапазону синтезу на розмір частинок. Результати максимально чіткі та зрозумілі, і дозволяють візуально приймати рішення щодо відмінностей у формі та розмірі частинок. Однак, на нашу думку, виникає необхідність в застосуванні додаткових методів для об'єктивної оцінки стану поверхні зразків. Зокрема, варто було б провести рентгенівський аналіз та аналіз сорбційної порометрії.

Повну картину впливу на матеріал температурної обробки та рівня р На кінцевій стадії, яка відбувалась в кислотному та лужному середовищах при температурах 673, 873 та 1073 К, відповідно, дають отримані SEM-зображення цих матеріалів.

Процес автогоріння, що проходить самочинно при підвищеній температурі, нівелює фактор температурного впливу на формування матеріалів, отриманих золь-гель методом в його класичному варіанті. В даному температура фронту горіння є величиною невизначеною та може складати від сотень до тисячі градусів за шкалою Кельвіна. Суттєво впливати при цьому на дисперсність отриманих матеріалів практично неможливо, оскільки навіть зміна інших параметрів синтезу, таких як молярність розчинів прекурсорів чи рівень рН, на температуру початку автогоріння значно вплинути невзмозі. Для контролю над цим нами було вибрано різновид зольгель методу, при якому хелатуюча компонента відсутня. В ролі хелатуючої компоненти зазвичай виступає лимонна кислота, гліцин та ін. даний факт дозволив нам самостійно вибирати температуру відпалу гелю та час.

На рис. 5.4 приведено SEM-зображення шпінельвмісних порошкових систем, температура відпалу яких становила 673 К. Як видно з рис. 5.4 а, частинки, що утворились мають розміри порядку 18-30 нм. Рис. 5.4 б вказує на те, що дані частинки агломеруються, а розміри цих агломератів складаю декілька мікрон.



Рисунок 5.4 – SEM-зображення поверхні матеріалів, відпалених при 673К (pH = 4)

Матеріал, отриманий навіть при такій невисокій температурі завдяки своїй дисперсності, є перспективним літієвим сорбентом. Слід відмітити, що для формування шпінельної фази, яка була б придатна для інтеркаляції літію, дана температура є недостатньою. Дане твердження базується на результатах електрохімічного випробовування даних матеріалів у якості фарадаївського електрода в ГЕК.

Температура відпалу залізовмісних літій-марганцевих оксидів 873 К призводить до збільшення розмірів як агломератів (рис. 5.5 а), так і самих частинок ~ 30-40 нм (рис. 5.5 б). Даний факт пояснюється нами індукованою агрегацією частинок внаслідок посилення дифузійного руху атомів у міру зростання температури.





б)

Рисунок 5.5 – SEM-зображення поверхні матеріалів, відпалених при 873К (pH = 4)

SEM-зображення поверхні матеріалів, температура відпалу яких становила 1073 К, веде до подальшого збільшення агломератів, що утворені частинками 60-110 нм (рис. 5.6 а). Розміри ж самих агломератів складають порядку 10 мкм (рис. 5.6 б).

Літературні джерела [236, 279] вказують на застосування матеріалів подібної морфології як активних матеріалів електродних підсистем.

Щоправда, продуктивність даних матеріалів, а, відповідно, і сфера застосування дещо звужується, оскільки їх застосування можливе тільки при середніх робочих струмах.





Цікавим для дослідження змін в морфології в залежності від рівня pH, на нашу думку, є отримання SEM-зображень поверхонь отриманих нами матеріалів. На рис. 5.7 та 5.8 продемонстровані SEM-зображення поверхонь матеріалів температури відпалу яких становили 873 К та 1073 К, відповідно, з рівнем pH = 8. Порівнючи SEM-зображення поверхонь зразків (рис. 5.5 б та рис. 5.7 б) синтезованих при однакових температурах, але з різним рівнем pH, хотілося б відмітити різницю в пористості агломератів, яка зростає з ростом рівня pH. Також, слід відмітити факт монотонного збільшення розмірів кристалів від 30-40 нм (рис. 5.5 а) до 35-80 нм (рис. 5.7 а), яке, на нашу думку, пов'язано з зростанням вмісту аміаку. Таким чином, збільшення рівня pH, яке було можливим при додаванні розчину аміаку в колоїдний розчин нітратів, призводило до його вигорання при відпалі гелю та, як наслідок, до розрихлення поверхні частинок. Даний процес призвів до утворення пор в агломератах з вищою часткою (pH = 8) азотовмісних радикалів.



відпалених при 873 K, (pH = 8)

Дещо іншу картину спостерігаємо при порівнянні матеріалів синтезованих при температурі 1073 К, але різним вмістом рН (рис. 5.6 та



відпалених при 1073 K, (pH = 8)

рис. 5.8). На поверхні матеріалу відпаленого при температурі 1073 К з рівнем pH = 8 величина неагломерованих частинок (рис. 5.8 а) зростають та становлять ~70-150 нм в порівнянні з розмірами частинок ~60-110 нм, отриманих при тій же температурі, але з меншим рівнем pH (рис. 5.6 а). Проте, слід відмітити, що порівняння рис. 5.6 б та рис. 5.8 б вказують на зменшення розмірів самих агломератів, утворених цими частинками, та підтверджує наше припущення про розрихленість агломератів при збільшенні вмісту розчину аміаку. Тобто, при низькому рівні pH відсутність матеріалу для вигорання призводить до росту агломератів з підвищенням температури, збільшення рівня pH та ріст температури призводить до розтріскування та часткового руйнування агломератів, сформованих при нижчих температурах відпалу.

#### 5.3.2 Структура та фазовий склад шпінелей LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub>

Використання рентгенівських методів для вивчення порошкоподібних шпінельних структур, як згадувалось в попередньому розділі, є основним методом дослідження структури, а його результати дозволяють не тільки встановити фазовий склад, а також обчислити параметри кристалічної структури та розрахувати вміст кожної фази. Використання ж пакету додатків FullProff дозволяє точно визначити положення атомів у шпінельній фазі, а, виходячи з цього, встановити розподіли катіонів та їх зміни при отриманні шпінелі складу LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0.05; 0.2; 0.5; 1).

Аналізуючи дані дифрактограм (рис. 5.9), отриманих для зразків, температура відпалу яких становила 673 К, відмічаємо аморфний стан частини порошку. Навіть при даній температурі в зародковому стані утворюється кристалічна фаза шпінелі та гематиту. Ступінь дисперсності отриманого матеріалу є високий, на що вказують широкі дифракційні піки.

Експериментальна дифрактограма системи з мінімальним вмістом заліза представлена на рис. 5.10 (температура синтезу 873 К, рівень pH = 4). Аналіз дифрактограм засвідчує наявність кубічної шпінельної фази з просторовою



групою Fd-3m, із змішаною валентністю марганцю та граткою, катіони

Рисунок 5.9 – Дифрактограми матеріалу, відпаленого за 673 К(1 - z = 1; 2 - z = 0,5; 3 - z = 0,2)

літію в якій розміщені у тетрапозиціях, а більшість катіонів марганцю й заліза в октапозиціях [280]. Оксисен займає 32е – позиції і утворює каркас ґратки з



Рисунок 5.10 – Дифрактограми шпінелі складу LiMn<sub>1.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> (pH=4; 1 – 873 K; 2 – 1073 K)

окта- і тетрапорожнинами. Розміщення атомів в елементарній комірці представлено на рис. 5.11. Як бачимо, в структурі є канали, що за даними [281] слугують шляхами для впровадження йонів літію. При цьому задіяні як тетраедричні, так і октаедричні порожнини. Формування матриці, придатної для інтеркаляції та забезпечення високих значень ємності, потребує такого розподілу катіонів, які б не блокували вищезгадані канали для літієвої провідності.



Рис. 5.11. Кристалічна гратка шпінелі

Літературні джерела [282] засвідчують, що при синтезі залозо займає тільки октаедричні положення, проте це спостерігається лише при невеликих ступенях заміщення. При цьому, октаедричну підґратку заповнюють лише катіони марганцю. Зростання ступеня заміщення z > 0,6 призводить до появи атомів заліза в тетрапідґратці, а, відповідно, й до її деформації, оскільки йонний радіус атомів літію та марганцю значно менший ніж радіус атомів заліза.

Для LiMn<sub>2-*z*</sub>Fe<sub>*z*</sub>O<sub>4</sub> при z = 0,2 (pH = 4) формується двофазна система – шпінель та оксид заліза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з ромбоедричною ґраткою [282] (рис. 5.12).

В табл. 5.1 подано параметри параметри Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, які були використані як початкове наближення в програмі FullProf при аналізі експериментальних дифрактограм [282].



Рисунок 5.12 – Дифрактограми LiMn<sub>1.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> (pH = 4; 1 – 873 K, 2 – 1073 K)

Таблиця 5.1 – Структурні параметри α – оксиду заліза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематиту) [282]

Z	6				
Стала ґратки, нм	a = 0,5038	b = 0,5038	c = 1,3740		
Координати атомів	Х	У	Z		
O (12c)	0,306	0	0,25		
Fe (16e)	0	0	0,355		

В літературі [281] були спроби застосувати α – оксиди заліза в якості «господаря» при інтеркаляції, проте нестабільність фазового складу, погана провідність, а також відсутність порожнин для впровадження йонів літію (рис. 5.13) є істотними їх недоліками.



Рисунок 5.13 – Кристалічної ґратки гематиту

Для LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> при z = 0,5 (рис. 5.14) та z = 1,0 (рис. 5.15) (рH = 4) спостерігається подібна ситуація. Проте, слід відмітити, що відмінність полягає у відсотковому вмісті фази гематиту та різниці в параметрах кристалічної ґратки.



Рисунок 5.14 – Дифрактограми шпінелі складу LiMn<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> (температури відпалу: 1 – 873 К, 2 – 1073 К)

Утворення фази гематиту узгоджується з фазовою діаграмою, згідно якої, крім фази шпінелі, існує взаємозалежність між ймовірністю появи додаткових фаз, температурою синтезу і вмістом заліза. Як видно з приведених експериментальних дифрактограм, висока ймовірність усунення фази гематиту має місце при застосуванні високих температур відпалу. В табл. 5.2 наведено параметри фазового складу синтезованих матеріалів.



Рисунок 5.15 – Дифрактограми шпінелі складу LiMnFeO<sub>4</sub> (1 – 873 K, 2 – 1073 K)

Для LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> зростання вмісту заліза в шихті призводить до збільшення вміст гематиту. Як видно з табл. 5.2, зникнення фази гематиту спостерігається при відпалі матеріалів за температури 1073 К. За даними рентгеноструктурного аналізу можна зробити наступні висновки:

- підвищення температури відпалу призводить до руйнуванні фази гематиту і, як наслідок, вивільнене залізо розміщається в ґратці шпінелі, так як додаткових фаз за температури відпалу 1070 К виявлено не було;
- вивільнене внаслідок руйнування гематиту залізо осідає переважно в тетрапідгртках;

- наявність в тетрапідґратках збільшення вмісту заліза призводить до зменшення в цих позиціях літію;
- наявні зміни в конфігураціях літію та заліза не впливають на розподіл за під гратками йонів марганцю, які займають виключно октапідгратку.

Таблиця 5.2 – Фазовий склад та параметри розподілу іонів за підґратками (pH = 4)

		Cripping wariouin	
G	T 10		
Склад	1, K	B $\phi$ a31 L1Mn <sub>2-z</sub> Fe <sub>z</sub> O <sub>4</sub>	
		(тетра-/октапозици)	
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (100%)	873	Li: 0,97/0,03	
		Mn: 0,00/1,95	
		Fe: 0,03/0,02	
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (100%)	1073	Li: 0,97/0,03	
		Mn: 0,00/1,95	
		Fe: 0,03/0,02	
LiMn <sub>1.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub> (91%)	873	Li: 0,86/0,14	
$Fe_2O_3(9\%)$		Mn: 0,00/1,80	
		Fe: 0,14/0,06	
LiMn <sub>1.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub> (100%)	1073	Li: 0,84/0,16	
		Mn: 0,00/1,80	
		Fe: 0,16/0,04	
LiMn <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> (89%)	873	Li: 0,72/0,28	
$Fe_2O_3(11\%)$		Mn: 0,00/1,50	
		Fe: 0,28/0,22	
LiMn <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> (100%)	1073	Li: 0,63/0,37	
		Mn: 0,00/1,50	
		Fe: 0,37/0,13	
LiMnFeO <sub>4</sub> (84%)	873	Li: 0,52/0,48	
$Fe_2O_3(16\%)$		Mn: 0,00/1,00	
		Fe: 0,48/0,52	
LiMnFeO <sub>4</sub> (100%)	1073	Li: 0,46/0,54	
		Mn: 0,00/1,00	
		Fe: 0,54/0,46	

Параметри елементарної комірки шпінелей синтезованих при різних температурах відпалу подано на рис. 5.16.

Із збільшенням ступеня заміщення заліза *z* зростає параметр ґратки, що пов'язано з різницею в йонних радіусах катіонів. Слід відмітити, що температура відпалу також впливає на зміну параметра ґратки і при збільшенні температури відпалу параметр ґратки зростає. Можна стверджувати, що причиною зростання сталої ґратки є збільшення кількості йонів заліза в фазі шпінелі, які вивільнились при руйнуванні фази гематиту.



Рисунок 5.16 – Значення параметра гратки Li $Mn_{2-z}Fe_zO_4$  з різним ступенем заміщення *z* (температура відпалу: 1 – 873 K, 2 – 1073 K)



Рисунок 5.17 – Дифрактограми системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (pH = 8; z = 0.05; 1 – 873 K, 2 – 1073 K)

Розміри частинок та морфологія матеріалів синтезованих золь-гель методом залежить від pH середовища. Тому нами було синтезовано системи при pH=8 із ступенями заміщення z = 0,05 та z = 0,5. Дифрактограми синтезованих матеріалів наведено на рис. 5.17 та рис. 5.18.



Рисунок 5.18 – Дифрактограми системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (pH = 8; z = 0,5; 1 - 873 K, 2 - 1073 K)

Синтезовані системи з ступенем заміщення z = 0,05 є двофазними – фаза шпінелі та фаза MnFeO<sub>3</sub> з ромбоедричною структурою. На рис. 5.19 приведена кристалічна ґратка фази залізо-марганцевого оксиду MnFeO<sub>3</sub>, яка має щільноупаковану кубічну ґратку без структурних порожнин. Сталої ґратки становить 0,814 нм [283].

В табл. 5.3 представлено фазовий склад та параметри розподілу іонів за підґратками систем з pH=8. Зауважимо, що матеріал з ступенем заміщення z = 0,5 і температури відпалу 1073 К має ще одну фазу гематиту (рис. 5.18) (позначено зірочками), вміст якої становить 4%.

Для вищеописаних синтезованих матеріалів відпал при температурі 1073 К приводив до руйнування гематиту, а при pH = 8 відбувається збільшення вмісту додаткових фаз. Порівняння матеріалів синтезованих при



Рисунок 5.19 – Кристалічна гратка сполуки MnFeO3

Таблиця 5.3 – Фазовий склад та параметри розподілу іонів за підґратками (pH = 8)

		Співвідношення	
Склон	Т, К	катіонів в фазі	
Склад		$LiMn_{2-z}Fe_zO_4$	
		(тетра-/октапозиції)	
LiMn <sub>1.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub> (86%)	873	Li: 1,00/0,00	
MnFeO <sub>3</sub> (14%)		Mn: 0,00/1,95	
		Fe: 0,00/0,05	
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4(84\%)$	1073	Li: 1,00/0,00	
MnFeO <sub>3</sub> (16%)		Mn: 0,00/1,95	
		Fe: 0,00/0,05	
LiMn <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> (81%)	873	Li: 0,97/0,03	
MnFeO <sub>3</sub> (19%)		Mn: 0,00/1,50	
		Fe: 0,03/0,47	
LiMn <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> (78%)	1073	Li: 0,97/0,03	
MnFeO <sub>3</sub> (18%)		Mn: 0,00/1,50	
$Fe_2O_3(4)$		Fe: 0,03/0,47	

pH = 4 та pH = 8, відмічаємо, що в других вміст фази шпінелі значно нижчий. На рис. 5.20 представлено значення параметра ґратки. Як бачимо, при формуванні синтезованої шпінелі стала ґратки з ростом температури відпалу зменшується, на відміну від шпінелі синтезованої при pH = 4. Таке зменшення можливе при формуванні в структурі шпінелі системи дефектів, пов'язаних з утворенням інших фаз.



Рисунок 5.20 – Значення параметра гратки LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> з різним ступенем заміщення z (1 – 873 K, 2 – 1073 K; pH = 8)

Для покращення інтерпретації одержаних результатів, ускладнених значною різницею між температурами відпалу систем синтезу, неоднорідністю фазового складу та морфології, нами додатково був вибраний метод адсорбції азоту. Даний метод дає можливість обчислити параметри пористості структури: питому площі поверхні, розподіл пор за розмірами і т.д. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту системи, синтезованої при 673K, показана на рис. 5.21. За класифікацією IUPAC її відносять до ізотерм IV типу, яка характеризує тверді пористі тіла.

Отримана крива сорбції характеризується наявністю петлі гістерезису. Даний факт, згідно [158], пов'язують з наявністю пор, що належать окремим частинкам невеликих розмірім в слабоагрегатованих системах. Ці дані координуються з даними, що отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії.



Рисунок 5.21 – Ізотерми сорбції азоту для системи Li-Mn-Fe-O (температура відпалу 673 К)

На рис. 5.22 представлено розподіл пор за розмірами для даних матеріалів.



Рисунок 5.22 – Розподіл пор за розмірами для системи Li-Mn-Fe-O (температура відпалу 673 К)

Як бачимо з рисунка, основний вклад з розвинуту поверхню вносять пори діаметром 7-9 нм. З огляду на розмір часток, синтезованого нами при

673 К матеріалу, можна припускати, що доля вкладу в розподіл пор можуть вносити не тільки пори в зернах самого матеріалу, а й нанорозмірні порожнини, утворені між окремими частинками. Немає чітко визначених експериментальних результатів щодо цього факту, що б дало змогу відокремити внесок пор у частинках та міжзеренних порожнин.

На рис. 5.23 представлено ізотерми сорбції отриманих нами матеріалів при температурі синтезу 873 К.



Рисунок 5.23 – Ізотерма сорбції для системи Li-Mn-Fe-O (температура відпалу 873 К)

За типом дану ізотерму, як і попередню, відносять до типу H 4 за класифікацією IUPAC [158]. Відмінність між ізотермами полягає в менш вираженому гістерезисі, що, відповідно, відображається у зменшенні пористості даного матеріалу. Тенденція до зменшення площі петлі гістерезису прослідковується і в матеріалі синтезованому при температурі 1073 К. Оскільки загальний вигляд ізотерми є аналогічний в роботі не наводиться. Що ж стосується площі поверхонь отриманих матеріалів, то зростання температури синтезу призводить до зменшення площі питомої поверхні. На рис. 5.24 представлено площі поверхонь отриманих матеріалів у вигляді гістограми в залежності від температури відпалу та рівня рН. Аналізуючи отримані дані хочеться відмітити зменшення питомої площі поверхні отриманих матеріалів при вищих значеннях рівня рН. На нашу думку, це пов'язано із зменшенням агломерованості матеріалів. Що ж стосується зменшення значень площі поверхонь з ростом температур синтезу, то ці дані корелюють з результатами SEM-досліджень отриманих матеріалів і, ймовірно, пов'язано із зменшенням міжзеренного простору розмірність якого (порядку 1 Å) аналогічна ефективному діаметру пор.



Рисунок 5.24 – Залежність питомої площі поверхні для системи Li-Mn-Fe-O від температури відпалу та pH (1 – pH = 4, 2 – pH = 8)

#### 5.4 Питома електропровідність синтезованих шпінелей

Наявність високої провідності досліджуваних систем дає можливість використовувати їх в якості електродного матеріалу ГЕК. Досліджувана система використовувалася як електрод гібридного суперконденсатора, що працює на високій потужності, завдяки наявності у ньому високих значень електропровідності. Електрохімічне впровадження літію в фарадеївський електрод можливе завдяки явищу інтекаляції. Дане явище передбачає реакцію введення іонів у зерна, які негативно заряджаються електронами зовнішнього поля. Завдяки тому, що інтеркаляція є об'ємною (на це вказує адсорбція не тільки поверхнею матеріалу, а швидкість зменшення потенціалу не є стрімкою), то найкращим випадком є розташування електрона глибоко в зерні, а це має місце тільки за фактом провідної структурної матриці. Хоча сполук, що задовольняють обом вимогам – мають структурні канали та є повністю провідними, на даний момент не існує. Проте зроблено спроби зменшити відсоток провідної добавки шляхом збільшення провідності зерен електрода на якому відбувається масоперенос. Легування та введення домішок в напівпровідникові матеріали роблять їх перспективними в даній галузі застосування. Метод імпедансної спектроскопії, як вже згадувалось в попередніх розділах, даючи змогу отримати розгортку за частотою прикладеного поля, є одним з найзручніших для аналізу електричних особливостей шпінельвмісних композитів.

На рис. 5.25 показана залежність дійсної частини провідності від частоти матеріалу, вміст заліза в якому є мінімальний (z = 0,05). Аналізуючи результати відмічаємо, що електропровідність збільшується у високочастотному діапазоні і майже не змінюється діапазон від 0,01 до 10 Гц. Таке співвідношення характерне для шпінелі та вказує на ефективність



Рисунок 5.25 – Зміна провідності з частотою для шпінелі складу LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> при z = 0,05 (pH = 4; температури відпалу: 1 – 873 K, 2 - 1073 K)
механізмів осмотичної провідності, які досягаються участю структурно еквівалентних катіонів з різними станами заряду. Навіть при малих температурах (близьких до кімнатних) енергія активації цього тунелювання негативного заряду є низькою, а величина піку обумовлена структурними особливостями матеріалу, а саме, розподілом катіонів у кристалічній решітці.



Рисунок 5.26 – Залежності провідності від частоти для шпінелі складу LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (температури відпалу: 1 – 873 K, 2 – 1073 K; (a) – z = 0,2, (б) – z = 0,5, (в) – z = 1,0, pH = 4; (г) – z = 0,05, (д) – z = 0,5, pH = 8

Частота, при якій електропровідність починає різко зростати, залежить від умов проникнення, які включають параметри структурної залежності (розмір решітки, присутність дефектів тощо), та енергетичні особливості катіонів, які обмінюються електронами. Як видно з рис. 5.26, аналогічна картина залежності провідності від частоти спостерігалася для зразків з різним вмістом заліза та рівнем рН.

Проте, слід відмітити, що при температурі синтезу матеріалу 873 К провідність зростає при низьких частотах, а її значення є більшим ніж при вищій температурі синтезу. Провідність матеріалу при постійному струмі є однією з найважливіших його характеристик. В літературі [256] для обчислення числових значень даної величини користуються формулою:

$$\sigma = \sigma_0 + A \cdot \omega^2.$$

Проведена за допомогою даного рівняння апроксимація одержаних нами експериментальних даних представлена на рис. 5.27.

Чисельні значення величини  $\sigma_0$ , а також інших змінних (*A* та *s*) апроксимації приведено в табл. 5.4.



Рисунок 5.27 – Приклад апроксимації залежності  $\sigma(\omega)$ 

На рис. 5.28 приведені криві провідності на постійному струмі в залежності від складу отриманих матеріалів для рівня рH = 4. Для всіх отриманих нами матеріалів (окрім матеріалу з вмістом заліза z = 0,2) відпал

Таблиця 5.4 – Значення коефіцієнтів апроксимації експериментальних частотних залежностей провідності шпінелі складу LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub>

pН	Z.	Т,К	$\sigma_0, \cdot 10^{-3}$	A, $\cdot 10^{-6}$	S
	0,05	873	1,03	140	0,11255
	0,05	1073	0,41	0,939	0,24965
	0,2	873	0,12	20	0,13002
4	0,2	1073	0,18	2,9275	0,19308
-	0,5	873	0,13	700	0,01575
	0,5	1073	0,03	0,10318	0,37234
	1,0	873	0,4	1690	0,02169
	1,0	1073	0,04	0,10414	0,29875
8	0,05	873	0,5	20	0,14305
	0,05	1073	0,5	10	0,19447
	0,5	873	0,1	50	0,11174
	0,5	1073	0,05	7,3508	0,14275

при температурі 1073 К призводить до зменшення провідності. На нашу думку, ймовірно, даний факт зумовлений зростанням відстані між катіонами і зниження ступеня перекривання їх оболонок внаслідок зростання розмірів гратки при збільшенні температури, оскільки зміни в розподілі катіонів практично відсутні. Більш того, руйнування гематитової фази призводить до перебудови гратки шпінелі та значного збільшення кількості катіонів заліза в положенні, внаслідок літій переміщується тетраедричному чого В октапідґратку. Літературні джерела [284], дають підставу стверджувати, що найкращою структурою для максимальної провідності є така, в якій літій знаходиться в тетрапозиціях, а катіони змінної валентності статистично розподілені в октаедричних позиціях. Слід сказати, що зростання середнього ступеня окислення Mn в октаедричних позиціях, зумовлене ростом кількості Fe в фазі шпінелі. В свою чергу це призводить до зниження числа різновалентних пар катіонів, що приймають участь у, так званому, «стрибковому» механізмі провідності.

Для синтезованих систем з pH = 8 значення складової провідності  $s \in$  практично одинакові (рис. 5.26, г). Це пояснюється відсутністю змін в



Рисунок 5.28 – Залежність провідності на сталому струмі від ступеня заміщення z системи складу LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (температури відпалу: 1 – 873 K, 2 - 1073 K)

структурі шпінелі при відпалі за вищих температур та практично однаковим вмістом фази MnFeO<sub>3</sub> (зразок з z = 0,05). Зменшення провідності для матеріалу цієї ж серії, але з більшим вмістом заліза (рис. 5.26, д) зумовлене, насамперед, присутністю фази гематиту, а також меншим вмістом фази шпінелі в матеріалах з температурою відпалу 1073 К.

Параметр апроксимації *s* вказує на швидкість росту провідності з ростом енергії електричного поля. На рис. 5.29 представлено залежність цього параметру від складу зразків для різних температур відпалу. Одержані нами числові значення вказаного параметру дають підставу стверджувати:

при температурі відпалу 873 К (числові значення *s* не перевищують 0,15) внесок перколяційного механізму провідності є постійним на всіх частотах. Це вказує на участь в «стрибковому» механізмі провідності катіонних пар з невисокою енергією активації електронних обмінів. Цей низькоенергетичний перехід властивий при перколяції електронів між катіонами Fe в октаедричних положеннях;

- зростання параметра *s* при відпалі матеріалу за вищих температур вказує на активізацію електронного обміну із вищою енергією активації між тетра-/тетрапідґратками та тетра-/октапідґратками;
- максимальне зростання параметра *s* при відпалі за температури 1073 К має місце для матеріалів з високим ступенів заміщення *z* в фазах шпінелі, для яких характерний перерозподілом заліза на користь тетрапідгратки.



Рисунок 5.29 – Залежність параметра *s* від ступеня заміщення *z* системи складу LiMn<sub>2-*z*</sub>Fe<sub>*z*</sub>O<sub>4</sub> (температури відпалу: 1 – 873 K, 2 – 1073 K)

Таким чином, величині електропровідності суттєво відрізняється в залежності від ступеня заміщення *z* та умов синтезу для синтезованих системи складу LiMn<sub>2-*z*</sub>Fe<sub>*z*</sub>O<sub>4</sub>. Високий вміст фази шпінелі з розподілом в ній катіонів – літій в тетрапідґратці, марганець та залізо в октапідґратці – призводить до найвищих електричних параметрів матеріалу.

Створення потужних гібридних суперконденсаторів з високою ємністю, в основу експериментальних систем ставляться електроди, потребує не лише поетапного аналізу їх структури, морфології та електрофізичних характеристик, але і їх потенціалу для повноцінної роботи в певному

електрохімічному пристрої. По-перше, вона включає в себе рівноважний потенціал активованого вугілля і електродів на яких переноситься маса речовини за законами Фарадея, що є основою шпінелевмістимих складних оксидів. Через те, що процеси інтеркаляції/деінтркаляції, належать до балансу електрода акумуляторного типу, до процесу також залучений весь обсяг зерен активного зразка, то кількість вакансій у структурі є дуже великою. Тому оптимальне відношення маси електрода типу конденсатора до типу акумулятора - це відношення, що забезпечує однакову або більшу ємність електрода конденсатора. Однак фазовий склад, параметри кристалічної решітки та морфологія оксиду шпінелі, що утворюються при певних умовах синтезу, є причиною неоднакових значень для їх ємності. Це вимагає додаткового розгляду при формуванні електрохімічної системи. Роль електроліту також має важливе значення. Застосування літієвих електролітів є найбільш вдалим, але водний електроліт, вимагає точного контролю над інтервалом робочої напруги конденсатора. Добре відомо, що потенціал типу електродного акумулятора (специфічна випадок шпінелі) може бути істотно змінений заміщенням в катіонній решітці. Відповідно до даних, наданих у [285], додавання заліза за визначених умов збільшує потенціал суміші. Таким чином, для побудови потужного, ефективного конденсатора високої ємності було обрано пару робочих зразків з електродами, крім того беручи до уваги фізичні, хімічні, структурні та морфологічні характеристики активного матеріалу були зроблені додаткові випробування на сумісність:

- Завдяки експериментам з постійним струмом ми використовували триелектродний елемент для визначення ємності окремих електродів і порівняння їх значень, також для визначення ефективної пропорції маси активних компонентів електрода.
- Визначено прийнятні значення для інтервалу робочої напруги всіх зразків фарадеївського електрода разом з активованим вугіллям та зроблений аналіз їх роботи в декількох літій-вмісних електролітах.

- Обчислені питомі енергетичні показники роботи гібридної електрохімічної системи, складені на основі вивчених матеріалів, сформовані пари електродів з високою питомою ємністю, потужністю і енергією.
- Конденсаторну систему випробовують у фактичних робочих умовах із значенням струму 10-20 С та вибраними зразками фарадеївського електрода, що дозволяє зберегти високі значення ємності та їх тривалі цикли.
- За допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії було визначено причину зниження ємності для всіх електролітів та обчислені кінетичні показники інтеркаляції іонів літію в шпінельній суміші фарадеївського електрода.

Таким чином, з'ясовано вплив умов золь-гель синтезу та pH середовища на структуру та фазовий склад залізозаміщеної шпінелі LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O (z = 0,05; 0,2; 0,5; 1). Показано, що температура остаточного відпалу 1073 К (pH = 4), впродовж 300 хв призводить до формування однофазного матеріалу практично для всіх систем. Встановлено, що збільшення ступеня заміщення призводить до перерозподілу йонів заліза між тетра- та октапідгратками. Зі збільшенням вмісту заліза та ростом температури відпалу зростає стала ґратки шпінелі. Причиною зміни сталої ґратки шпінелі після відпалу є збільшення кількості йонів заліза у ній за рахунок руйнування фази гематиту.

#### Література до розділу

158, 236, 256, 263-285.

#### РОЗДІЛ 6

## МЕХАНІЗМИ НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ В СИСТЕМІ АКТИВОВАНИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ / ЛІТІЙ-МАРГАНЦЕВА ШПІНЕЛЬ

## 6.1 Накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах на основі літійвмісних водних електролітів

На даному етапі досліджень встановлено взаємозв'язок морфологічних характеристик електродного матеріалу та його текстури від заданих умов синтезу. Крім того, здійснювались пошуки нових електродних матеріалів та модифікування існуючих шляхом активації поверхні. Також, проводилися експерименти допування декількома елементами та пошук модернізованих систем, що підходять для застосування в якості анода гібридного електрохімічного конденсатора. Така система може представляти собою оксид шпінелі, у якої зміна інтеркаляційних та електричних властивостей може бути досягнута шляхом створення допоміжних «гостьових» положень у іонній підсистемі [286].

За об'єкт наступних експериментів була взята гібридна система шпінель/вуглецевий матеріал [287, 288, 289, 290]. В даній системі позитивним електродом виступає літій-марганцева шпінель, що додатково легувалася літієм (z) Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) та вуглецевий матеріал (зразок *BK34*) в ролі катоду. Електролітом слугував трьохмолярний сольовий водний розчин Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Легування шпінелі літієм дає змогу збільшити чисельність циклів заряду/розряду за рахунок стабілізації її структури. Змінюється профіль спаду напруги від плоского плато до похилого, що допомагає керувати запірною напругою в шпінелі літієвого сплаву у порівнянні зі шпінелю стехіометрії LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [291]. Вплив анодного матеріалу на електрохімічні та циклічні характеристики суперконденсатора досліджували за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії.

Циклічні вольтамперограми електродів Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> та *BK34* (відносно порівняльного електрода Ag/AgCl) подані на рис. 6.1. Аналізуючи даний рисунок, видно, що для системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>  $\epsilon$  дві пари піків окисненнявідновлення, поява яких показана при потенціалі 1,15 В на кривій заряду та на кривій розряду – близько 0,75 В. Зазначені піки виникають в результаті процесів деінтеркаляції / інтеркаляції іонів літію. Для електрода на основі *BK34* циклічна вольтамперограма має прямокутну форму в інтервалі від 0,2 до 0,8 В, що  $\epsilon$  властивим для ємності ПЕШ і відповіда $\epsilon$  оборотній нефарадеївській адсорбції іонів літію поверхнею вуглецевого матеріалу.



Рисунок 6.1 – Вольтамперограми для: (а) ВМ (*BK34*); (б) Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> в 3 М Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*s* = 0,5 мB/c)

Однак, слід зазначити, що у водному електроліті, при деінтеркаляції літію з літій-марганцевої шпінелі (заряджання), одночасно виділяється кисень на позитивному електроді, а водень виділяється на негативному вуглецевому електроді при інтеркаляції іонів літію (заряджання). Потенціал виділення

кисню та водню сильно залежить від показника pH розчину [258, 259]. Видно, що напруга зарядки /розрядки гібридного макету BK34 / Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,0 - 0,5) керується в інтервалі від 0 В до 1,8 В (у робочому вікні напруги без виділення кисню і водню) у 3М водному розчині сульфату літію.

Проаналізувавши криві розряду (рис. 6.2) можна підсумувати, що електрохімічна комірка системи  $BK34 / \text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$  в електроліті 3 М солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  має похилий профіль напруги за середнім значенням приблизно 1,2 В і напруга заряду досягає максимуму при 1,8 В. На кожної кривій розряду ГЕК можна виокремити прямолінійну де напруга не змінюється. Дана напруга використовується для обчислення енергетичних характеристик гібридних електрохімічних конденсаторів з анодами на основі літій-марганцевої шпінелі.

Виходячи з цих кривих, були обчислені питомі енергетичні характеристики (табл. 6.1), а саме: питома ємність С<sub>пит</sub> (мА·год/г), питома енергія W<sub>пит</sub> (Вт·год/кг) та питома потужність Р<sub>пит</sub> (Вт/кг) гібридних конденсаторних систем, що досліджувалися:

$$C_{\Pi \mu T} = \frac{I \cdot (t_2 - t_1)}{m},$$
(6.1)

$$W_{\Pi \mu T} = \frac{U_{\text{po6}} \cdot I \cdot (t_2 - t_1)}{m},$$
(6.2)

$$P_{\Pi \mu T} = \frac{U_{\text{pob}} \cdot I}{m},\tag{6.3}$$

де *I* – струм (зарядний/розрядний);

 $U_{po6} = \frac{(U1+U2)}{2}$  – робоча напруга;  $t_2 - t_1$  – час розряду; m – маса матеріалу (сумарна маса анода і катода).



Рисунок 6.2 – Криві розряду макетів ГЕК системи  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  / ВК34 в 3 М  $Li_2SO_4$  електроліті, густина струму – 4 мА/см<sup>2</sup>

ВК34 / Li <sub>1+z</sub> Mn <sub>2-z</sub> O <sub>4</sub> (z = 0,0-0,5) в 3 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> електроліті									
Парамотри	Z								
Параметри	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5			
Питома ємність С <sub>пит</sub> , мА·год/г	14,7	17,3	19,7	12,6	12,4	12,4			
Питома енергія W <sub>пит</sub> , Вт·год/кг	16,4	19,1	23,0	14,7	14,4	14,4			
Питома потужність Р <sub>пит</sub> , Вт/кг	37,2	36,8	38,0	38,8	38,8	38,8			

Таблиця 6.1 – Питомі енергетичні властивості системи ВКЗ4 /  $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$  (z = 0,0-0,5) в 3 М  $Li_2SO_4$  електроліті

З табл. 6.1 випливає, що ГЕК системи  $BK34/3M \operatorname{Li}_2\operatorname{SO}_4/\operatorname{Li}_{1,2}\operatorname{Mn}_{1,8}\operatorname{O}_4$ , має найвищі значення питомої ємності (19,7 мА·год/г) та енергії (23,0 Вт·год/кг), а також у порівнянні з попередніми дослідженнями гібридних систем показують кращі значення основних властивостей та вищі значення питомих енергетичних характеристик Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> під час електрохімічних досліджень електродно/електролітної системи.

Внаслідок внутрішнього електроопору електрохімічної системи на початку циклу розряду спостерігається невеликий стрибок напруги (рис. 6.2), який визначається:

$$R = \frac{\Delta U_R}{I},\tag{6.4}$$

де I – розрядний струм,  $\Delta U_R$  – спад напруги (рис. 2.31).

Внутрішній опір, обчислений за формулою (6.4) залежить від параметра zі не є більшим за 13 Ом. При густині струму 4 мА/см<sup>2</sup> найменше значення внутрішнього опору має система на основі Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> (z = 2), це значення дорівнює 7 Ом. Значення внутрішнього опору обумовлене електричним опором матеріалу електрода та структурними компонентами системи.

Більш ретельно було вивчено електрохімічну поведінку системи  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4/BK34$  з урахуванням отриманих результатів досліджень. Циклічні вольтамперограми гібридних електрохімічних конденсаторів у 3 М водному розчині сульфату літію при швидкостях сканування 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мВ/с показано на рис. 6.3. Очевидно, що пік (рис. 6.3.), який



Рисунок 6.3 – Вольтамперограми макетів ГЕК системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>/ *BK34* в 3 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> електроліті (напрямок збільшення *s* вказує стрілка)

спостерігався на розрядній вітці при 0,9 В (швидкість сканування 2 мВ/с) відповідає реакції іонів літію при інтеркаляції в структуру Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>. В

результаті форма циклічної вольтамперограми асиметрична і істотно відрізняється від стандартної прямокутної форми. Однак у міру підвищення швидкості сканування можна було помітити зменшення зазначеного піку (рис. 6.3) та встановлення рівноваги значень заряду в анодних та катодних процесах, тому що описаний вище окислювально-відновний процес, що відбувався на шпінельному аноді, не протікає повністю.

Для шоб підвищити продуктивність ГЕК того на основі  $BK34 / Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$ , ці системи вивчали у різних водних розчинах сульфатів. Спектри імпедансу електрохімічної системи  $BK34 / Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$  у 0,5 М сульфаті літію Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, сульфаті натрію Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та сульфаті калію K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наведені на рис. 6.4. На отриманих діаграмах Найквіста невеликий напівкруглий пік (вставка на рис. 6.4) спостерігався у високочастотній області, що свідчить про існування фарадеївських процесів на межі поділу електроделектроліт [251], внаслідок чого на поверхні шпінелі утворюється міцна плівка, через яку проникають частинки літію.



Рисунок 6.4 – Діаграми Найквіста для макетів ГЕК системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> / *BK34* в різних електролітах

Основним критерієм вибору еквівалентної електричної схеми (EEC) є загальний фізичний зміст усіх структурних компонентів при найкращому наближенні моделювання кривої до експериментальної. Через те що системи, що вивчалися розрізняють тільки за типом використовуваного електроліту,

можна припустити, що за інших рівних умов тип електроліту характеризує різницю поведінки діаграми стану імпедансу (рис. 6.4), також і у обчисленнях параметрів ЕЕС. Крім того ЕЕС не буде мати інакший зовнішній вигляд.

Обчислення параметрів проводили за рахунок мінімізації середньої квадратичної похибки вимірюваного модуля опору від модуля імпедансу, використовуючи встановлену комп'ютерну програму ZView-2 лля запропонованого обчислення ЕЕС в автоматичному режимі (коефіцієнт  $10^{-3}$ , Крамерс-Кроніга більше різниця між теоретичними не 1 експериментальними кривими не більше 8%).



Рисунок 6.5 Еквівалентна електрична схема для моделювання поведінки системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> / *BK34* 

Еквівалентна електрична система, показана на рис. 6.5, може бути обрана, використовуючи вищевказаний метод. У цій схемі контакт  $R_{en}$  має те саме значення, що і опір електроліту, контактів та провідників. Вузли  $C_1 \parallel R_1$  та  $C_2 \parallel R_2$  відображають відповідно процес передачі заряду на межі поділу між електролітом та електродами на основі шпінелі і вуглецю, де  $R_1$  і  $R_2$  – опори для перенесення заряду, а  $C_1$  і  $C_2$  – ємності заряду на межі поділу (в цьому випадку вони можуть розглядатись в якості ємності ПЕШ). Вузол СРЕ<sub>1</sub>  $\parallel R_3$ -СРЕ<sub>2</sub> відповідає за перенесення заряду в електродах гібридного конденсатора. Результати моделювання, представлені в (табл. 6.2), дозволили отримати уявлення про компоненти СРЕ<sub>1</sub> і СРЕ<sub>2</sub>.

Ці компоненти еквівалентної електрохімічної системи описують елементи постійної фази дифузійного типу та характеризують процеси перенесення частинками електричного заряду через межу фазового поділу і в всередину електрода. Значення параметрів  $n_1$  та  $n_2$  (табл. 6.2) наближаються до

<b>F</b> =	R <sub>ел</sub> ,	C1,	<b>R</b> <sub>1</sub> ,	C2,	R <sub>2</sub> ,	$CPE_1$ ,	2	R3,	CPE <sub>2</sub> ,	n	
Електроли	Ом	мкФ	Ом	мкФ	Ом	мОм·с <sup>-1/2</sup>	111	Ом	мОм·с <sup>-1/2</sup>	112	
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,73	26	0,13	238	0,10	39,7	0,43	2,04	295,4	0,54	
$Na_2SO_4$	0,67	42	0,19	362	0,11	31,3	0,47	2,63	281,9	0,40	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,18	29	0,33	257	0,28	34,5	0,39	8,36	121,1	0,43	

Таблиця 6.2 – Значення елементів ЕЕС для системи Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> / BK34

значення 0,5, що вказує на те, що ці елементи належать до процесу дифузії. Параметр *n* включений у формулу для обчислення опору елемента постійної фази  $Z_{CPE} = CPE(j\omega)^{-n}$ , враховує відхилення від фази та тип модельованого процесу. Коли п наближається до 1, елемент описує ємнісну поведінку системи, якщо п наближається до 0,5 з похибкою наближення ± 0,1 то елемент описує процес дифузії, а при n ~ -1 – індукцію. Слід зазначити, що фізичний вміст компонента СРЕ досі не визначений повністю. Взагалі, це вважається результатом дифузії до неоднорідної відкритої поверхні, яку умовно відносять до розмірів дробової частини (фрактальна поверхня) [292, 293], або нагромадження заряду практично на самій поверхні. У цьому випадку наш розподіл ємностей нерівномірний. У цій формі елементи СРЕ відображені в більшості публікацій [251, 292, 293]. Зазвичай такі характеристики поверхні ототожнюються з шорсткістю.

Щодо значень параметрів  $CPE_1$  і  $CPE_2$ , то значення  $CPE_2$  близько на порядок більше ніж значення параметра  $CPE_1$ . Це пояснюється тим, що опір до перенесення дифузійного заряду в електроліті набагато менший, ніж опір у твердій матриці вуглецю чи шпінелі. В електроліті важливими факторами, що визначають опір носія заряду, є в'язкість і температура. З огляду на те, що температуру підтримували протягом досліджень сталою, особливе вклад вносить в'язкість. Вона, насамперед, залежить від молярної концентрації розчину електроліту. Розчин електроліту, який використовується в цій роботі, є одномолярним, тому слід очікувати, що значення параметрів  $CP_1$  будуть приблизно однаковими. Відповідно до табл. 6.2, діапазон даних, отриманих в результаті моделювання, варіювали від 30 до 40 мОм· с<sup>-1/2</sup>, що виправдало наші сподівання.

Що стосується поведінки параметра  $CPE_2$  то слід зауважити, що поширення процесу дифузії носіїв заряду відбувається в обох електродах. Виходячи з вище сказаного, величина сумарного внеску двох електродів буде представлена параметром  $CPE_2$ . При даних експериментальних умовах відокремлення внеску кожного електрода є неможливим (для того, щоб визначити вплив кожного електрода, потрібно вивчити в поєднанні з електродом порівняння. методом спектроскопії імпедансу його поведінку). З значень поданих в табл. 6.2 для системи складу 0,5 M водного розчину сульфату літію максимальне значення  $CP_2$  буде 295,4 мОм·с<sup>-1/2</sup>, а для 0,5 M електроліту Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> трохи менше і становить 281,9 мОм·с<sup>-1/2</sup>, для 0,5 M

Швидше за все, такий стан викликаний розмірами катіонів Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, що створює допоміжні перешкоди для проникнення іонів в пори вугільного електрода та структурні шпінельні канали. Для шпінельних електродів потрібно також враховувати можливість електростатичної взаємодії іонів електроліту з іонами, що містяться в шпінельній структурі не слід відкидати. Значення  $R_{en}$  у трьох системах, що досліджувалися майже були однакові і не були більші за значення 0,8 Ом. Під час переходу від катіона Li<sup>+</sup> до катіона K<sup>+</sup> збільшуються значення опорів  $R_1$  і  $R_2$  від 0,1 Ом майже у Зрази.

Потенціодинамічні криві для гібридних електрохімічних конденсаторів системи  $BK34 / Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$  зі швидкістю сканування 2 мВ/с показані на рис. 6.6. Оскільки електрохімічний фарадеївський процес відбувається на границі  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$  / електроліт, форма циклічної вольтамперограми асиметрична і істотно відрізняється від стандартної прямокутної структури. Аналізуючи рис. 6.6 можна помітити піки на кривих розряду всіх трьох гібридних систем, величини яких визначають кількість заряду, витраченого на електрохімічну реакцію. Значення даного заряду можна визначити із

потенціодинамічних кривих. Наприклад, для систем на основі 0,5 М сульфату літію значення заряду дорівнює 8,67 Кл. Для систем електролітів, що містять калій і натрій значення заряду 4,61 Кл, для 0,5 М сульфату калію та 0,5 М сульфату натрію становить 4,15 Кл.



Рисунок 6.6 – Вольтамперограми для макетів гібридних конденсаторів системи BK34 / Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> (s = 2 мB/c)

У міру збільшення швидкості сканування, пік зникає, а крива розряду симетричною. Така реакція електрохімічних систем пов'язана стає насамперед з тим, що при потенціодинамічних тестуваннях системи, швидкість зміни потенціалу буде більшою за швидкість електрохімічного процесу в системі (рис. 6.7). Для кожного зразка, що досліджувався величина збільшенням ємності зменшувалася зi струму розряду (рис. 6.8). Максимальний допустимий струм розряду дорівнює 30 мА, оскільки в міру подальшого збільшення струму спад напруги під час розряду відрізняється від максимальної напруги близько на 20 %. Очевидно, що і внутрішній опір електрохімічної системи також збільшується.



Рисунок 6.7 – Вольтамперограми для макетів ГЕК системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> / *BK34* (s = 2, 5, 10-50, 100 мB/с (на напрямок збільшення s

вказує стрілка)



Рисунок 6.8 – Залежність ємності макетів гібридних електрохімічних конденсаторів системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> / *BK34* від величини розрядного струму

З метою уточнення можливих змін у структурі шпінелі під час процесу деінтеркаляції / інтеркаляції іонів літію нами було проведено рентгенівські дифракційні дослідження анодного матеріалу до заряду і після заряду, а також після розряду ГЕК. На рис. 6.9 представлено зміни інтенсивності рентгенівських імпульсів, а відповідно, і зміни константи дифракційної ґратки в залежності від варіації вмісту іонів літію в шпінельній структурі.



Рисунок 6.9 – Дифрактограми шпінелі Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> ((1) – вихідний матеріал; (2) – до та (3) – після розряду макетів ГЕК

На зниження кількості іонів літію в кристалічній ґратці матеріалу з одночасним зростанням відстані  $O^{2-}Li^+$  вказує зростання кисневого параметру а константа ґратки шпінелі знижується після заряду на 0,002 Å (похибка становить 0,0008 Å). Перерозподіл інтенсивностей між рефлексами дифракційної картини вказує на ймовірність потрапляння іонів Mn в тетраедричні порожнини. Як описано в [259], одночасно утворилося приблизно 10 мас. відсотків фази  $\lambda$ -*MnO*<sub>2</sub> (група просторової симетрії *Fd3m*, 227), яка обумовлена електрохімічним видаленням катіонів Li<sup>+</sup> з шпінельної решітки під час заряду гібридних електрохімічних конденсаторів. Беручи до уваги те, що в кристалічній ґратці досліджувального матеріалу є вакансії в порожнинах тетраедра та октаедра, а аніони О<sup>2-</sup> можуть зміщуватися у бік катіонів Li<sup>+</sup>, то зміна кисневого параметру забезпечується зміною кількості Li<sup>+</sup> в кристалічній ґратці.

У процесі розряду комірки акумулятора спостерігається інтеркаляція катіонів Li<sup>+</sup> в шпінельну структуру, внаслідок чого збільшується константа решітки приблизно до значення 8,2298 Å. Також при даному процесі спостерігається збільшення значення параметру кисню до значень зразків, які були на початку експерименту.

Рис. 6.10 демонструє поведінку симетричної та гібридної систем в 0,5 М водному розчині сульфату літію. Аналізуючи наведений рисунок, слід відмітити, що ємність та напруга гібридної системи є вищою за аналогічні параметри в симетричній системі.



Рисунок 6.10 – Вольтамперограми електрохімічних систем у  $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4$  електроліті (*s* = 5 мB/c)

Питомі енергетичні властивості симетричних суперконденсаторів та гібридних суперконденсаторів подано в табл. 6.3. За допомогою

неполяризованого електроду, тобто  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$ , напруга одиничного компонента може бути збільшена за рахунок збільшення діапазону робочої напруги. В результаті питома енергія гібридної системи збільшується і досягає значення 12-18 Вт·год/кг, що в три або чотири рази більше за значення для симетричного макету на основі вуглецевого матеріалу (*BK34*).

Електрохімічні системи	Електроліт	Тип макета	U <sub>max</sub> , B	Густина стру- му розряду, мА/см <sup>2</sup>	С <sub>ПИТ</sub> , мА·год/г	W <sub>ПИТ</sub> , Вт∙год/кг
BK34/BK34	33% KOH	Симетричний	1	4	9,7	4,7
BK34/ Li <sub>1,2</sub> Mn <sub>1,8</sub> O <sub>4</sub>	0,5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Гібридний	1,8	4	12,8	14,4
BK34/BK34	0,5 M	Симетричний	1	4	5,2	2,5
BK34/ Li1,2Mn1,8O4	Li2SO4	Гібридний	1,8	4	14,3	17,8
BK34/ Li <sub>1,2</sub> Mn <sub>1,8</sub> O <sub>4</sub>	0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Гібридний	1,8	4	11,3	12,5

Таблиця 6.3 – Питомі енергетичні параметри макетів ГЕК та ЕК

## 6.2 Питомі ємнісні і енергетичні параметри електрохімічних систем шпінель / активований вуглецевий матеріал в апротонних електролітах

Шпінель на основі літію і марганцю можна використовувати не тільки як позитивний електрод накопичення заряду в гібридних конденсаторах з водним розчином електроліту, але і в розчині апротонної солі. Також, ми експериментально вивчали поведінку катода на основі літій-марганцевої сполуки змінного складу Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> в поєднанні з вуглецевим анодом (*BK34*) в органічному розчині електроліту [294]. Електрична взаємодія між частинками електродного матеріалу та іонами електроліту в неводних розчинах солей проявляється сильніше, порівняно з вищеописаними водними

розчинами, тому що органічні молекули за розмірами більші, ніж молекули води.

Ми вивчали гібридні електрохімічні конденсатори системи *BK34* / Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> електролітах з однаковою основою та різним розчинником. Перший електроліт для дослідження ГЕК є одномолярний розчин солі тетрафторборату літію в пропіленкарбонаті (формула LiBF<sub>4</sub> / PC). Іншим електролітом є – 1 М тетрофторборату літію в ацетонітрилі (LiBF<sub>4</sub> / AC). Потенціал нульового заряду відносно літієвого електрода дорівнює 3,25 В.



Рисунок 6.11 – Крива розряду макету ГЕК системи *BK34* / Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> в 1 М розчині LiBF<sub>4</sub> (1 – в AC, 2 – в PC; густина струму 4 мA/см<sup>2</sup>; діапазон напруг 0 - 2,6 В)

Крива розряду гібридної електрохімічної конденсаторної комірки на основі двох електродів подана на рис. 6.11, де вказана густина струму 4 мA/см<sup>2</sup> та напруга від 0 В до 2,6 В. В ході першого заряду нашої системи спостерігалось явище поляризації для електрода системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> та вугільного електрода відповідно у позитивному та негативному напрямках. Системи заряджають до того часу, поки напруга не досягла свого значення 2,6 В, після чого система відразу розряджається при сталому струмі і фіксувалась напруга. Для нашої системи на основі РС розряд відбувається майже лінійно в діапазоні напруг 1,7 В-0 В, що характеризує стандартну ємнісну поведінку системи, на відміну від системи на основі AC, крива розряду якої нелінійна. Для гібридного електрохімічного конденсатора на основі AC були обчислені питома ємність та питома енергія за першою кривою розряду. Значення величин відповідно дорівнюють, 20,7 мА·год/г (64,7 Ф/г) і 23,8 Вт·год/кг. Як видно з рисунка, на початку розряду відбувається потенціальний стрибок  $\Delta U$ , це випливає з того, що при збільшенні густини струму збільшується і значення потенціального стрибка.

Якщо порівнювати дві гібридні системи з різними розчинниками, то система на основі ацетонітрилу має вдвічі менший спад потенціалу  $\Delta U_R$  ніж гібридна система на основі пропіленкарбонату, звідси випливає, що остання має більший внутрішній опір. ГЕК на основі РС має питому ємність 16,2 мА · год/г (58,3 Ф/г) та питому енергію 16,2 Вт · год / кг.



Рисунок 6.12 – Потенціодинамічні залежності макетів ГЕК системи *BK34* / Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> в LiBF<sub>4</sub> в AC електроліті для різних швидкостей

#### сканування

На рис. 6.12 показані потенціодинамічні криві отримані при різних швидкостях сканування системи на основі електроліту LiBF<sub>4</sub> в ацетонітрилі. Вивчаючи електрохімічну систему за циклічними вольтамперограмами спостерігається псевдоємність в інтервалі напруг від 0 В до 22,6 В.

Аналізуючи даний рисунок можна зауважити, що при процесах деінтеркаляції / інтеркаляції іонів літію в структуру літій-марганцевої шпінелі утворюється асиметрична форма кривої, при швидкості сканування дорівнювала 5 мВ/с. Поступове збільшення швидкості сканування зрівноважило кількість заряду перенесеного при заряджанні і розряджанні. В цьому випадку на вольтамперограмі будуть спостерігатись симетричні криві.

Для оцінки електрохімічних характеристик кожного електрода проводили електрохімічне вимірювання за допомогою триелектродної системи, в якому вуглець *BK34* або Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> виконував функцію робочого електрода, а літієва фольга використовувалася як додатковий електрод та електрод порівняння. Електрохімічні експерименти відбувались в камері заповненої очищеним аргоном і за кімнатної температури.

Спектр імпедансу вугільного електрода *ВК34* показаний на рис. 6.13 (а). При порівнянні значень потенціалу вугільного зразка та електроду порівняння різниця становила 3,24 В.



Рисунок 6.13 – Моделювання спектру імпедансу для ВМ (*BK34*) в 1 М розчині LiBF<sub>4</sub>/PC електроліту EEC (рис. 6.14): а) діаграма Найквіста; б) Боде-

Як правило, залежність опору активованих вугільних матеріалів моделюється за допомогою RC – еквівалентних схем. Однак у цьому випадку важко вибрати еквівалентні параметри ланцюга, оскільки в більшості випадків вугільний матеріал має складний розподіл за розмірами пор. Один з способів подолати цю перешкоду полягає в заміні схеми RC на еквівалентну схему, показану на Перевірка відповідності рис. 6.14 [295]. рекомендованої моделі експериментального пакету даних вказує на ефективність цього варіанту: коефіцієнт Крамерса-Кронінга приблизно рівний 6,5 · 10<sup>-5</sup>, а різниця між експериментальною та модельною кривими рівна 20 %. Параметри компонентів еквівалентної схеми автоматично розраховуються за допомогою встановленої комп'ютерної програми FRA-2.



Рисунок 6.14 – ЕЕС для діаграми Найквіста

Більш точне наближення –Im Z = f(Re Z) – кривих отримували застосовуючи комп'ютерну програму ZView – 2 (отримані наближення продемонстровані на рис. 6.13). Опір R<sub>s</sub> у еквівалентній схемі відповідає опору електроліту, провідників та контактів. Елемент CPE<sub>1</sub> – це елемент дифузійного типу постійної фази, який також, відповідає за проникнення іонів електроліту до межі електрод-електроліт. Елемент R<sub>1</sub> у еквівалентній схемі вказує на опір заданого процесу дифузії, а ємності C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> – відповідно, моделюють нагромадження заряду в порах, що мають різні розміри, з заданими опорами R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>. В цьому випадку ємність ПЕШ обчислюватиметься за такою формулою:

$$C_{\text{TIEIII}} = C_2 + C_3 + C_4. \tag{6.5}$$

Обчислення вказують, що питома ємність матеріалу дорівнює 12,5 Ф/г.

Типовий спектр імпедансу електрода, виготовленого на основі шпінелі Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub>, отриманий при потенціалі відкритого кола 3,25 В, показаний на рис. 6.15.



Рисунок 6.15 – Моделювання спектру імпедансу для Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> в 1 M розчині LiBF<sub>4</sub>/PC електроліті EEC (рис. 6.16): а) діаграма Найквіста; б) Боде-

#### криві

В області високих частот при f > 5000 Гц, спектр імпедансу для Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> в одномолярному розчині LiBF<sub>4</sub>/PC має невеликий на півкруг, що може свідчити про утворення поверхнево-твердої фази на межі шпінельного електрода/електроліту. В області низьких частот графік має форму злегка похилої лінії, що відображає блокуючу природу літійованого електрода при потенціалі рівноваги.

На рис. 6.16 показано еквівалентну електрохімічну схему, яку ми використовували для наближення досліджуваної кривої (рис. 6.15), що характеризує поляризаційний процес шпінельного електроду.



Рисунок 6.16 – ЕЕС для діаграми Найквіста

В даній еквівалентній схемі  $R_s$  це опір електроліту, провідників і з'єднань,  $CPE_1$  є дифузійним постійним фазовим елементом, що описує процес дифузії іонів літію на межі електрод/електроліт,  $R_1$  – опір дифузійного процесу,  $CPE_2$  – ємнісний елемент, який відображає процес розподілу просторового заряду в шпінелі, а  $R_2$  опір передачі заряду в шпінелі.

За допомогою встановленої комп'ютерної програми ZView-2 в автоматичному режимі було здійснено обчислення параметрів EEC (табл. 6.4). Розрахунки виконувались шляхом мінімізації стандартного відхилення вимірюваного модуля імпедансу від модуля імпедансу, обчисленого для даної схеми.

Таблиця 6.4 – Величини елементів ЕЕС для системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> в 1 M LiBF<sub>4</sub> в пропіленкарбонаті

R <sub>S</sub> , Ом	R <sub>1</sub> , Ом	R <sub>2</sub> , Ом	СРЕ <sub>1</sub> -Т, мОм·с <sup>-1/2</sup>	CPE <sub>1</sub> -P	CPE <sub>2</sub> -P	СРЕ <sub>2</sub> -Т, Ф
16,86	43,3	5926	0,001	0,51	0,98	0,003

На рис. 6.17 зображено графік Найквіста гібридної системи з використанням матеріалів *BK34* / Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> в одномолярному розчині LiBF<sub>4</sub> / PC

З діаграм Найквіста видно, що крива яка описує високочастотну область виглядає як деформоване півколо (рис. 6.16, вставка). В заданому діапазоні частот формування півкола можна віднести до взаємодії іонів, що хаотично рухаються в розчині, з поверхнею матеріалу електрода, тобто це сприяє утворенню ПЕШ [230]. Частина низькочастотної ділянки діаграми Найкіста нахилена під кутом приблизно 45° до дійсної осі, відображаючи дифузійне обмеження передачі заряду, в основному у літій-марганцевих шпінельних електродах.



Рисунок 6.17 – Діаграма Найквіста для макетів ГЕК (електроліт 1 M LiBF<sub>4</sub> в ацетонітрилі

Тому, після закінчення проведення ряду електрохімічних досліджень було зароблено висновки, що шпінель Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> може бути успішно використана як електродний матеріал високої питомої енергії для ектрохімічного гібридного конденсатора з робоча напругою 2,6 В.

### 6.3 Вплив внутрішньої структури вихідної сировини вуглецевого електрода на експлуатаційні параметри гібридних електрохімічних систем

Наступним етапом досліджень було формування макетів ГЕК системи ВМ/3 М Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>, де ВМ – вуглецевий матеріал, отриманий із рослинної біомаси костри коноплі. Обчислені з вольтамперних кривих значення питомої ємності в залежності від швидкості сканування *s* представлено на рис. 6.18 (температура отримання ВМ T = 823 K). З'ясовано вклад в загальну ємність ГЕК, ємності, яка забезпечується формуванням ПЕШ (С<sub>ПЕШ</sub>) на поляризованому електроді та дифузійно-контрольованої окисно-відновної ємності

за рахунок швидких фарадеївських оборотних редокс-реакцій ( $C_{\Phi}$ ) неполяризованого електрода:  $C = C_{\Pi E III} + C_{\Phi}$  шляхом екстраполяції залежностей  $C^{I}$  від  $s^{-1/2}$  та  $C^{-1}$  від  $s^{1/2}$ , відповідно (табл. 6.5).



Рисунок 6.18 – Залежність питомої ємності макетів ГЕК від швидкості сканування *s* 

Chrysiers	ВК							
Смність	025	050	075	100	125	150	175	200
Спеш, мА·год/г	20,89	25,13	26,05	25,02	23,43	22,40	20,06	18,27
С, мА·год/г	34,28	37,74	39,06	37,45	37,04	34,48	33,33	32,26
Спени/С	0.61	0.67	0.67	0.67	0.63	0.65	0.60	0.57

Таблиця 6.5 – Вкладу ємності ПЕШ в загальну ємність макетів ГЕК

Заряд-розрядні криві отримані гальваностатичним методом для макетів ГЕК при струмі заряду-розряду 1 мА, представлено на рис. 6.19. На основі розрядних кривих були розраховані значення питомої ємності ГЕК. Максимальну питому ємність 38,6 мА·год/г при струмі заряд/розряду 1 мА зафіксовано для макета ГЕК з катодом на основі матеріалу ВК-075-823, що корелюється з відповідними значеннями, отриманими на основі потенціодинамічного методу.





Рисунок 6.19 – Заряд-розрядні криві макетів ГЕК

Рисунок 6.20 – Залежність питомої ємності від швидкості сканування *s* 

Ще одним матеріалом, який використовувався в якості поляризованого електрода макетів ГЕК був ВМ, отриманий з органічної сировини (кавова гуща). На рис. 6.20 наведено залежності ємності макетів ГЕК системи ВМ/З М Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> від швидкості сканування *s*. Максимальна питома ємність (C = 13,5 мА·год/г) зафіксована для ВМ серії К2 при швидкості сканування 1 мВ/с, проте при збільшенні швидкості сканування для вказаної серії ВМ спостерігається різкий спад ємності. Практично лінійний спад значень питомої ємності демонструє макет ГЕК, в якому активним матеріалом катоду є ВМ серії К1, ймовірно, це пов'язано з оптимальним розподілом пор при використанні даного матеріалу саме для цієї електрохімічної системи.

Лабораторний зразок гудзикового типу ГЕК, зображений на рис. 6.21 виготовлений в макетах типорозміру "2016". Для даного макета ГЕК в якості активного матеріалу катоду використовували *BK34*, а в якості анода шпінель леговану літієм Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>. Використовуваний електроліт являв собою тримолярний водний розчин солі сульфату літію. Всі електроди – це ламелька, зроблена із суміші вугільного матеріалу *BK34* або Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>, графіту фірми "Lonza" – KS-15 в якості електропровідної добавки, та сполучного матеріалу – Ф-42Л, всі компоненти взяті у ваговому відсотковому співвідношенні 75:20:5. Отримана суміш пресувалась у нікелеву сітку при тиску 50 атм. Важливі експлуатаційні характеристики нашої ГЕК, що були обчислені за даними хронопотентіометрії, подані у табл. 6.6.





Рисунок 6.21 – Лабораторний макет ГЕК

Таблиця 6.6 – Характеристики лабораторних макетів ГЕК							
(типорозмір "2016")							
Номінальна напруга U, B	1,8						
Величина струму I, А	0,01						
Маса готового пристрою m, г	2						
Внутрішній опір R, Ом	13						
Питома енергія пристрою W, Вт·год/кг	18						
Питома ємність пристрою С, мА год/г	15						
Питома потужність Р, Вт/кг	78						

Заряд/розрядні криві ГЕК в потенціальному діапазоні (0-1,8 В) представлені на рис. 6.22. Стійкість системи випливає із повторюваності кривих після 300 циклу при зарядно/розрядному струмі 10 мА. Кулонівська ефективність (η) (тобто відношення часу розряду до часу заряду) є майже не змінним і дорівнює 97 %. Трьохсотий цикл характеризується питомою

ємністю розряду, питомою енергією та потужністю розряду значення яких становлять відповідно 11,4 мА·год/г, 14,3 Вт·год/кг 67,5 Вт/кг.



Рисунок 6.22 – Заряд/розрядні криві макетів ГЕК після 300 циклів

Залежність питомої ємності розряду гібридних електрохімічних конденсаторів від робочого струму показані на рис. 6.23. Дослідження показали, що зроблені нами лабораторні зразки ГЕК показують високі значення питомих енергетичних характеристик навіть після тестування в режимі струму який наближається до струму короткого замикання.



Рисунок 6.23 – Залежність питомої ємності макетів ГЕК від струму розряду

Слід зауважити, ЩО саморозряд тестового зразка гібридного електрохімічного конденсатора менший, ніж електрохімічного конденсатора, оскільки ЕК містить тільки один вуглецевий електрод натомість двох вуглецевих електродів у симетричному конденсаторі. При використанні вуглецевих матеріалів отриманих із сировини рослинного походження та літійвмісних шпінелей як електродних матеріалів, можна знизити собівартість виробництва гібридних конденсаторних систем, а їх використання в електронних пристроях та електричному обладнанні є більш ефективне, оскільки зростає робоча напруга ніж при застосуванні симетричних суперконденсаторів.

Отже, встановлено взаємозв'язок морфологічних та структурних характеристик електродних матеріалів макетів ГЕК типу вуглецевий матеріал/шпінель з їх електрохімічною поведінкою у водних та органічних електролітах. Розрядна крива електрохімічної системи ВМ /  $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}O_4$  в 3 М водному електроліті Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> свідчить про монотонний спад напруги з середнім значенням приблизно 1,2 В. Напруга стабільної роботи досягає максимуму при 1,8 В. Питома ємність макетів ГЕК системи ВМ / 3M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> знаходиться в інтервалі 13-40 мА·год/г залежно від використовуваного ВМ. З'ясовано вклад в загальну ємність ГЕК, ємності, яка забезпечується заряд/розрядними процесами в ПЕШ на поляризованому електроді та дифузійно-контрольованої окисно-відновної ємності за рахунок швидких фарадеївських оборотних редокс-реакцій на неполяризованому електроді. Виявлено, що вклад в загальну ємність ємності ПЕШ становить ~ 60 %.

На основі отриманих матеріалів сформовані лабораторні зразки ГЕК в макетах типорозміру "2016" питома ємність, питома енергія та питома потужність яких становлять 11,4 мА·год/г, 14,3 Вт·год/кг 67,5 Вт/кг, відповідно.

#### Література до розділу

230, 251, 258, 259, 286-296.

#### **РОЗДІЛ 7**

### ГІБРИДНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ ПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ / ШПІНЕЛЬ СИСТЕМИ Li-Mn-Fe-O

# 7.1 Електрохімічна поведінка гетерофазних систем Li-Mn-Fe-O у водних електролітах

З метою можливості застосування отриманих нами залізовмісних шпінелей в якості електродного матеріалу в ГЕК проводились електрохімічні дослідження за триелектродною схемою для визначення їх питомих Робочий параметрів. електрод формувався 3 суміші складу <АМ>:<СД>:<зв'язуюче> співвідношенні <75>:<20>:<5> ваг. %. V Електролітами слугували 1 М водні розчини солей Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, розрядні криві отримувались при струмі 2 мА для всіх систем. На рис. 7.1 приведено розрядні криві синтезованої при 673 К залізовмісної шпінелі з різним ступенем заміщення в 1 М водному розчині Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Рисунок 7.1 – Розрядні криві системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (Т відпалу 673 К (pH = 4); 1 - z = 0, 2; 2 - z = 0, 5; 3 - z = 1)

Як видно з рисунка, ріст ступеня заміщення залізом призводить до значного зменшення часу розряду, що, в свою чергу, зменшує і питоме значення ємності. На нашу думку, саме недосконала кристалічна структура з частковою аморфністю одержаного нами матеріалу слугує причиною такого зменшення питомих характеристик. Про це свідчать дані циклічної вольтамперометрії (рис. 7.2), на яких чітко видно відсутність дифузійних шарів, тобто піків на вольтамперограмі, а це, в свою чергу, вказує на недосконалість структури здатної для інтеркаляцію літію.



Рисунок 7.2 – Вольтамперограми системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (Т відпалу 673 K (pH = 4); 1 - z = 0,2; 2 - z = 0,5; 3 - z = 1)

Одержані значення питомих характеристик, в першу чергу, мабуть, обумовлені осадженням літію на поверхні, міжгранулярними поверхнями та на поверхневих дефектах кристалічної шпінельної фази. З огляду на вищесказане, не бачимо доцільності в подальшій демонстрації результатів для матеріалів з температурою відпалу 673 К. Цікавими для досліджень, як бачимо з рис. 7.3, є матеріали отримані при вищих температурах відпалу з різними ступенями заміщення та при різних рівнях рН. Слід відмітити, що час розряду матеріалів з ступенями заміщення залізом рівним 0,05 є більшим ніж час



розряду матеріалів в яких ступінь заміщення рівний 0,2. На нашу думку, даний факт може вказувати на те, що сполуки LiMn<sub>1.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> мають можливість для

Рисунок 7.3 – Розрядні криві системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> ((a) – z = 0,05, (б) – z = 0,2, (в) – z = 0,5, (г) – z = 1,0 (pH = 4); (д) – z = 0,05, (е) – z = 0,5 (pH = 8); Т відпалу (1) – 873K, (2) – 1073K)
більшої інтеркаляції літію навіть при температурі отримання 873 К, проте значення питомої ємності обмежене невисоким значенням сталої кристалічної гратки, що ускладнює дифузію літію в міжчастинковий простір шпінелі та є наслідком до їх осадження на поверхні частинок. Зі збільшенням температури отримання матеріалу константа ґратки зростає, що, ймовірно, і призводить до зростання рівня дифузії іонів літію в структурні порожнини отриманих матеріалів шпінелі. В зразку з вмістом заліза z = 0,2, отриманого при температурі 873 К з рН = 4, відмічається зменшення вмісту шпінельної фази, яка і відповідає за впровадження літію. Натомість даний зразок додатково містить фазу гематиту. Зменшення вмісту заліза z = 0.2 та z = 0.05 отриманих при температурі 1073 К призводить до збільшення питомої ємності. Даний факт, на нашу думку пояснюється ростом параметра кристалічної ґратки, а, відповідно, її деформацією, що призводить до більш розвпорядкованої структури. Збільшення вмісту заліза призводить до зниження величина часу розряду, а, відповідно, і питомої ємності, що пояснюється структурною специфікою фази шпінелі, в якій катіони заліза знаходяться в тетрапозиціях. Зростання вмісту фази шпінелі та величини сталої гратки для зразків з рівнем pH = 4 при збільшенні температури синтезу матеріалів, призводить до росту значень питомих ємностей. Зворотній процес спостерігається для систем з pH = 8 - 3 ростом температури отримання питомі значення ємності цих систем зменшуються. На нашу думку, відповідно до досліджень структури цього матеріалу, розміри кристалічної ґратки шпінелі зменшуються, а в інші фази інтекаляція йонів літію не проходить. На рис 7.4 приведені потенціодинамічні криві досліджуваних систем, які виступають на підтримку вищеприведених досліджень. Тобто, і що є логічним, матеріали з максимумом напруги показують найвищий час розряду, в той час як системи з низьким вмістом фази шпінелі пологіші вольтамперні залежності. Ha циклічній виявляли вольтамперограмі для зразка, синтезованого при рН = 8 спостерігаються два пікові струми. Можна припустити, що це пов'язано з фазовою неоднорідністю досліджуваних систем. Порівняння систем (5) та (6) (рис. 7.4) наводить на думку, що максимум пікових струмів, виходячи з потенціодинамічних залежностей, спричинений окислювально-відновлювальною реакцією в поверхневому шарі оксиду заліза-марганцю. Дане твердження, ймовірно,



Рисунок 7.4 – Вольтамперограми системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> ((1) – z = 0,05, (2) – z = 0,2, (3) – z = 0,5, (4) – z = 1,0 (pH = 4); (5) – z = 0,05, (6) – z = 0,5(pH = 8); Т відпалу 873К)

вказує на фазову неоднорідність цих систем. Слід відмітити, що відпал матеріалів при високих температурах разом із ростом ступеня заміщення залізом манґану призводить до згладження такого поділу. На нашу думку, ріст температури спікання сприяє утворенню агломератів та, в свою чергу, сприяє згладжуванню неоднорідностей областей інтеркаляції. Таким чином, різниця в процесі обміну зарядом усувається зменшенням площі контактної поверхні електроду-електроліту.

Для обчислення питомих енергетичних характеристик (потужності, енергії), нами був вибраний діапазон напруги 0,7-0,9 В, оскільки майже на всіх вольтамперограмах в цьому діапазоні спостерігається пологе плато. Як видно з табл. 7.1, зростання температури отримання матеріалів з рівнем pH = 4 для всіх електролітів призводить до зростання значень питомих ємнісних



Рисунок 7.5 – Вольтамперограми системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> ((1) – z = 0,05, (2) – z = 0,2, (3) – z = 0,5, (4) – z = 1,0 (pH = 4); (5) – z = 0,05, (6) – z = 0,5(pH = 8); Т відпалу 1073К)

характеристик. Щодо залежності вмісту заліза в досліджуваних матеріалах, то хотілося б відмітити наступне: для матеріалів з вмістом заліза z = 0,2 спостерігається зменшення питомої ємності. Проте, слід відмітити, що збільшення вмісту заліза до z = 0,5 призводить до зростання деяких питомих енергетичних параметрів, хоча збільшення вмісту заліза в досліджуваних

		С, А · год/кг			W,	Вт · год	/кг	Р, Вт/кг		
Т, К	Z.	$Li_2SO_4$	LiNO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$Li_2SO_4$	LiNO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$Li_2SO_4$	LiNO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
873	0,05	17	20	9	13	16	6	107	103	87
1073	0,05	55	15	10	47	10	5	113	89	83
873	0,2	12	14	9	8	11	6	93	107	87
1073	0,2	17	17	8	14	13	5	107	100	84
873	0,5	22	13	3	25	10	2	153	104	67
1073	0,5	36	6	5	32	5	3	120	93	80
873	1,0	2	4	2	1	2	1	93	80	67
1073	1,0	2	2	1	2	1	1	107	93	67

Таблиця 7.1 – Питомі параметри системи LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (pH = 4)

матеріалах до максимуму призводить до зменшення показників експлуатаційних параметрів до найнижчого рівня. На нашу думку, це пов'язано з структурно-морфологічними характеристиками матеріалу анода (вмістом фази шпінелі та розташуванням заліза в тетрапозиціях) і величиною значення електропровідності даних матеріалів.

З нашого погляду коректним та більш інформативним є представлення залежності обчислених питомих енергетичних характеристик для зразків з рівнем pH = 8 в різних електролітах у вигляді гістограм (рис. 7.6). Мінімальне значення питомої ємності спостерігається для матеріалів при використанні



 $Li_2SO_4$ , (2) –  $LiNO_3$ , (3) –  $Li_2CO_3$ )

електроліту Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Максимум значень питомої ємності, як видно з рисунка, припадає на систему в якій використовувався електроліт LiNO<sub>3</sub>. Проте, слід зазначити, що при використання в якості електроліту водного розчину сульфату літію значення питомих енергетичних характеристик не значно поступаються. В той же час, ріст температури отримання матеріалу призводить до зменшення значень питомої ємності (приблизно в 2-3 ризи). Слід відмітити, що це відбувається для матеріалів з різним вмістом заліза та обумовлене, на нашу думку, різницею в механізмі, що відповідає за процес накопичення енергії. Як приклад, параметри фази шпінелі та фазовий склад для зразків з мінімальним вмістом заліза найбільш прийнятні для інтеркаляціїї йонів Li<sup>+</sup>, тому і значення питомих ємності та енергії для даних матеріалів і є максимальними. Вважаємо доцільним приведення розрядних кривих (рис.7.7) для матеріалів з найменшим вмістом заліза (z = 0,05) з рівнем pH = 4, які характеризуються максимальними питомими енергетичними параметрами в різних електролітах.



Рисунок 7.7 – Розрядні криві для LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,05 в електролітах (1) – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (2) – LiNO<sub>3</sub>, (3) – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Аналізуючи приведений рисунок слід відмітити, що використання в якості електролітів водних розчинів LiNO3 та Li2CO3 призводить до пониження напруги відносно електроду порівняння ніж використання водного розчину Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Використання ж в якості електроліту водного розчину сульфату літію збільшує час розряду комірки, а, відповідно, і питомої ємності, приблизно в 3,5-5 разів. Внутрішній опір згаданих електролітів, що обчислювався за «стрибком» потенціалу, теж зростає. Для цього ж матеріалу на рис. 7.8 приведені циклічні вольтамперограми (швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с), які узгоджуються з розрядними кривими та фіксують зменшення ємності (площа між катодними та анодними кривими). інтеркаляція літієм відображена Малоінтенсивна на даних кривих інтеркаляційним піком для водних розчинів LiNO<sub>3</sub> та Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Рисунок 7.8 – Вольтамперограми для  $LiMn_{2-z}Fe_zO_4$  (z = 0,05 в електролітах (1) –  $Li_2SO_4$ , (2) –  $LiNO_3$ , (3) –  $Li_2CO_3$ )

## 7.2 Потенціодинамічні та гальваностатичні дослідження гібридних електрохімічних систем

Описані в роботі режими отримання та дослідження структурних і морфологічних характеристик літій-марганцевих шпінелей дозволило нам дати представлення про їх поведінку при використанні даних матеріалів у якості матеріалу «гостя» в деяких електролітах. Однак важливо оцінити ряд енергетичних параметрів даних матеріалів в якості анодних для ГЕК. Тобто, у випадку, коли катодом слугуватиме отриманий нами вуглецевий матеріал [212, 217, 219], а анодом – система типу Li-Mn-Fe-O [296, 297]. У якості катоду, з огляду на вище описане, слугував матеріал отриманий шляхом термічної модифікації з рослинної сировини фруктових кісточок [151, 155]. Електроди формувались шляхом поєднання суміші  $\langle AM \rangle :< CD \rangle :< 38'язуюче у співвідношенні <math>\langle 75 \rangle :< 20 \rangle :< 5 \rangle$  ваг. %, де AM – активний матеріал, CД – струмопровідна добавка. В якості електролітів використовувались 1 М водні розчини солей Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### <u>Тестування комірки ГЕК в 1М водному розчині Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.</u>

На рис. 7.9 представлено криві розряду макетів ГЕК системи ВК34 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> в електроліті Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з різним вмістом заліза, отриманих при температурах відпалу 873 К та 1073 К. Загалом, як видно з отриманих даних, зростання вмісту заліза призводить до зменшення часу розряду, окрім матеріалу з ступенем заміщення заліза z = 0,5, для якого характерне деяке зростання часу розряду для обох температур відпалу [196].

Найпомітніший ефект від зміни температури відпалу спостерігається для матеріалу з вмістом заліза z = 0,05. Так, ріст питомої ємності при температурі відпалу 1073 К становить ~ 20% в порівнянні з матеріалом для якого температура відпалу становила 873 К (табл. 7.2).

Аналізуючи отримані дані, слід відмітити, що порівнюючи матеріали отримані для різних рівнів pH спостерігаємо дещо вищі значення питомих енергетичних параметрів систем з pH = 4 для всіх температур отримання.

Даний факт, на нашу думку, можна пояснити більшим вмістом фази шпінелі в цих матеріалів, яка й відіграє основну роль в процесі інтеркаляції йонів літію, та більш впорядкованою структурою даного матеріалу [196].



Таблиця 7.2 – Питомі характеристики макетів ГЕК системи ВК34 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> в електроліті Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Т, К	z	рН	С <sub>ПИТ</sub> , А · год/кг	₩ <sub>ПИТ</sub> , Вт · год/кг	Р <sub>ПИТ</sub> , Вт/кг
873	0,05		12	12	87
1073	0,05		15	14	67
873	0,2		9	9	70
1073	0,2	4	10	11	70
873	0,5	4	11	13	77
1073	0,5		11	15	83
873	1,0		5	4	53
1073	1,0		4	3	60
873	0,05		8	10	83
1073	0,05	0	7	3	27
873	0,5	0	8	11	93
1073	0,5		4	4	80

На рис. 7.10 представлено вольтамперні залежності макетів ГЕК системи BK34 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub>. Активним матеріалом аноду слугували отримані залізовмісні оксиди з різним ступенем заміщення залізом з рівнем pH = 4.

Криві, які пов'язані з матеріалом аноду, характеризуються піковими струмами в напрямку розряду макетів ГЕК.



Рисунок 7.10 – Потенціодинамічні залежності макетів ГЕК ((1) – z = 0,05, (2) – z = 0,2, (3) – z = 0,5, (4) – z = 1,0; Т відпалу (а) – 873 K, (б) – 1073 K; pH = 4)

Як згадувалось в попередніх розділах, при зростанні ступеня заміщення залізо локалізується в тетрапідґратках, де на початковому етапі знаходився літій. З ростом швидкості сканування та ступеня заміщення процеси інтеркаляції літію можуть частково блокуватися наявністю заліза, що, в свою чергу, призводить до зміщення піку в область більших напруг. На рис. 7.11



Рисунок 7.11 – Залежність величини напруги при піковому струмі від вмісту заліза (Т відпалу (1) – 873 K, (2) – 1073 K)

представлено значення напруги при піковому струмі в залежності від ступеня заміщення.

Як вже згадувалось вище, в макетах ГЕК у яких в якості активного матеріалу аноду використовувались зразки відпалені при 1073 К з рівнем рН = 8, ми отримували зменшення питомих енергетичних характеристик незалежно від кількості заміщеного заліза. На рис. 7.12 подано циклічні вольамперограми для комірок ГЕК, в яких в якості анодного матеріалу



Рисунок 7.12 – Потенціодинамічні залежності макетів ГЕК ((1,2) - z = 0,05, (3,4) - z = 0,5; pH = 8; T відпалу (1) - 873 K, (2) - 1073 K)

застосовували шпінельні матеріали з ступенем заміщення залізом z = 0,05 та z = 0,5 відпалених при 873 К та 1073 К. Оскільки вміст шпінельної фази при температурі отримання 873 К є вищим, то, ймовірно, зменшення питомої ємності пов'язано саме з цим. Збільшення вмісту заліза до z = 0,5 призводить до розщеплення розрядного піку (крива 3), а збільшення температури відпалу для такого вмісту заліза робить це розщеплення більш вираженим (крива 4). Аналогічна картина спостерігалась нами при досліджуванні матеріалу анода в

трьохелектродній комірці. Даний факт пояснюється ростом вмісту дефектної фази MnFeO<sub>3</sub>. Поряд з цим присутність піків приблизно в цьому ж діапазоні напруги вказує на невисоку енергію активації цієї фази для процесів сорбції іонів літію. З огляду на це, видається ймовірним осідання літію на дефектах поверхневої структури фази шпінелі та фази залізо-марганцевого оксиду.

#### Тестування комірки ГЕК в 1 М водному розчині LiNO<sub>3</sub>.

На рис. 7.13 представлено криві розряду макетів ГЕК системи ВК34 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> в електроліті LiNO<sub>3</sub> з різним вмістом заліза матеріалу анода, отриманого при температурі відпалу 873 К.



Рисунок 7.13 – Розрядні криві макетів ГЕК (температура відпалу 873 К; (1) – z = 0.05; (2) – z = 0.2; (3) – z = 0.5; (4) – z = 1.0)

Матеріал з найменшим вмістом заліза володіє максимальним часом розряду (крива 1). Для даного матеріалу, а також для матеріалу z = 1 (крива 4) спостерігається стрибок напруги на початку циклу розряду, що вказує на внутрішній опір системи. Подібний спад напруги практично відсутній для матеріалу з вмістом заліза z = 0,2 (крива 2), проте час розряду, а, відповідно, й питома ємність даної системи є меншою ніж для системи LiMn<sub>1.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>. Слід відмітити, що для зразків з вмістом заліза z = 0,5 та z = 1,0 профіль напруги є

нехарактерним, особливо для матеріалу LiMn<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>, для якого робоча напруга ~ 0,3 В. На нашу думку, вплив на даний факт, ймовірно, має морфологія та склад матеріалів, що не дозволило електроліту в повному обсязі вступити в контакт з поверхнею електрода.

Рис. 7.14 демонструє криві розряду комірок ГЕК активним матеріалом анода якого слугували системи з різним вмістом заліза, отримані при температурі відпалу 1073 К. Ріст температури відпалу призвів до несуттєвого росту часу розряду. Проте хотілось би відмітити, що дещо зменшився стрибок напруги на початку циклу розряду, а, відповідно, і внутрішній опір системи з найменшим вмістом заліза.



Рисунок 7.14 – Розрядні криві макетів ГЕК (температура відпалу 1073 К; (1) – z = 0,05; (2) – z = 0,2; (3) – z = 0,5; (4) – z = 1,0)

Проводячи аналоги, коли для матеріалів отриманих за температури відпалу 1073 К у якості електроліту використовувався сульфату літію, слід відмітити, що час розряду та профіль напруги систем з вмістом заліза z = 0,05 та z = 0,2 практично не відрізняються. Доповненням цих результатів та свідченням про їх кореляцію є отримані нами циклічні вольтамперограми



Рисунок 7.15 – Циклічні вольтамперограми макетів ГЕК в електроліті LiNO<sub>3</sub> ((a) – 873 K, (б) – 1073 K; (1) – z = 0,05; (2) – z = 0,2; (3) – z = 0,5; (4) – z = 1,0)

Розрядні криві показали, що мінімальна ємність спостерігається для матеріалу вміст заліза якого становить 0,5. На циклічних вольтамперограмах це відображено в присутності для цього матеріалу розрядного піку в околі 0,4-0,5 В. Аналізуючи отримані дані, відмічаємо, що зростання температури відпалу матеріалів призводить до підвищення питомих енергетичних характеристик комірок ГЕК з найменшим вмістом заліза та зниженням цих характеристик для матеріалів з високим вмістом заліза. Такі результати можна пояснити структурними змінами (зростанням вмісту Fe в шпінельній гратці), а також і провідністю самої шпінелі до та після відпалу.

На рис. 7.16 представлені розрядні криві макетів ГЕК системи ВК34 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> з різною температурою відпалу матеріалу анода та різним вмістом заліза в ньому для pH = 8. Ріст температури відпалу не призводить до суттєвого покращення питомих параметрів для матеріалу з вмістом заліза z = 0,05 (криві 1, 2) значення яких приблизно рівні (табл. 7.3). Для зразка ж з вмістом заліза z = 0,5 суттєво енергетичні характеристики погіршуються (криві *3*, *4*). Даний факт, ймовірно, пов'язаний з фазовим складом матеріалів. На рис. 7.17 представлені потенціодинамічні криві для даних матеріалів на яких присутні розщеплення оборотніх піків, які відповідають за інтеркаляційні процеси літію в фарадеївський електрод.



Рисунок 7.16 – Розрядні криві макетів ГЕК (температури відпалу (1, 3) – 873 K, (2, 4) – 1073 K; (1, 2) – z = 0.05, (3, 4) – z = 0.5 (3, 4))

Таблиця 7.3 – Питомі характеристики макетів ГЕК системи ВК34 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> в електроліті LiNO<sub>3</sub>

Т, К	Z	рН	С <sub>ПИТ</sub> , А · год/кг	₩ <sub>ПИТ</sub> , Вт · год/кг	Р <sub>ПИТ</sub> , Вт/кг
873	0,05		7	3	27
1073	0,05		14	14	67
873	0,2		10	11	73
1073	0,2	4	9	9	67
873	0,5	4	3	1	20
1073	0,5		5	2	27
873	1,0		5	5	73
1073	1,0		4	2	40
873	0,05		13	15	73
1073	0,05	o	14	14	67
873	0,5	0	10	11	73
1073	0,5		5	6	80

Порівнюючи потенціодинамічні криві для обох використовуваних електролітів відмічаємо зниження інтенсивності піків при використанні в якості електроліту нітрату літію. Це свідчить про зростання внутрішнього опору комірок ГЕК оскільки провідність даного електроліту є меншою відносно сульфату літію. Тому, використання в якості електроліту в ГЕК водного розчину LiNO<sub>3</sub> ускладнене саме його електричними властивостями (зокрема, високим опором). Саме ці властивості й визначають інтенсивність процесів струмоутворення в ГЕК.



Рисунок 7.17 – Потенціодинамічні криві макетів ГЕК (температури відпалу (1, 3) – 873 K, (2, 4) – 1073 K; (1, 2) – z = 0,05, (3, 4) - z = 0,5 (3, 4))

### <u>Тестування комірки ГЕК в 1М водному розчині Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.</u>

На рис. 7.18 та рис. 7.19 приведено розрядні криві макетів ГЕК системи ВК34 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> в електроліті Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, активним матеріалом аноду якого слугували системи з різним вмістом заліза, отримані при температурах відпалу 873 К та 1073 К, відповідно, pH = 4. Максимальний час розряду зафіксований для зразка з вмістом заліза z = 0,2 та складає близько 500 с. Низькі значення

часу розряду пов'язані з найнижчою розчинністю карбонату літію в порівнянні з іншими використовуваними електролітами.



Рисунок 7.18 – Розрядні криві макетів ГЕК (температура відпалу 873 К; (1) – z = 0,05; (2) – z = 0,2; (3) – z = 0,5; (4) – z = 1,0)

Як видно з рисунка, найвищий час розряду демонструю матеріали з найнижчим вмістом заліза, в яких, за даними рентгеноструктурного аналізу, присутній найвищий вміст фази шпінелі. Аналізуючи дані табл. 7.4, відмічаємо, що при вмісті заліза z = 0,5 питома ємність зменшується на ~ 25 %, а збільшення вмісту заліза до максимуму зменшує питому ємність більш ніж в два рази від максимальної. Всі матеріали (за винятком матеріалу з вмістом заліза z = 1,0) демонструють похилий профіль напруги середнє значення якого ~ 1,1 В. Що ж стосується зростання температури відпалу матеріалів (pH = 4) до 1073 К, то з її ростом зростають й значення питомих енергетичних характеристик за винятком, знову ж таки, матеріалу з максимальним вмістом заліза, для якого питома ємність зменшується на ~ 60 %.

Для матеріалів з вмістом заліза z = 0,05 та z = 0,5 при практично однаковому часі розряду прямолінійна ділянка зміни напруги комірки ГЕК, яка береться при розрахунку питомих енергетичних характеристик комірки, є дещо вищою для першого зразка. В зв'язку з цим і виникає різниця в значеннях питомих параметрів цих матеріалів (табл. 7.4). Така відмінність, ймовірно,

особливостями матеріалу, викликана структури кожного i3 ïχ морфологією. електропровідностями та Так, наприклад, для зразка  $LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ за даними рентгеноструктурних досліджень присутнє руйнування гематиту при відпалі за температури 1073 К, питоме значення ємності при цьому зростає на ~ 20 % (табл. 7.4).



Рисунок 7.20 – Рисунок 7.18 – Розрядні криві макетів ГЕК (температура відпалу 873 К; (1) – z = 0,05; (2) – z = 0,2; (3) – z = 0,5; (4) – z = 1,0)

Таблиця 7.4 – Питомі характеристики макетів ГЕК системи ВКЗ4 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> в електроліті Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Т, К	Z.	рН	С <sub>ПИТ</sub> , А · год/кг	W <sub>ПИТ</sub> , Вт ∙ год/кг	Р <sub>ПИТ</sub> , Вт/кг
873	0,05		9	4	27
1073	0,05		10	10	67
873	0,2		10	11	73
1073	0,2	4	12	12	67
873	0,5	4	7	2	20
1073	0,5		10	4	27
873	1,0		5	5	73
1073	1,0		2	1	40
873	0,05		4	5	73
1073	0,05	0	6	6	67
873	0,5	0	7	8	73
1073	0,5		3	4	80

На рис. 7.20 представлені потенціодинамічні залежності макетів ГЕК системи ВКЗ4 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub>, в яких у якості аноду слугував матеріал з різним вмістом заліза отриманий при температурах відпалу 873 К та 1073 К, відповідно. Аналіз отриманих залежностей підтверджує дані отримані за допомогою розрядних кривих. На кривих ЦВА для матеріалу з низьким вмістом заліза спостерігаються інтеркаляційні піки характерні для масопереносу. Поряд з цим, проявляється суттєва відмінність цих піків при підвищенні температури відпалу матеріалу. Тобто, збільшення величини



Рисунок 7.20 – Потенціодинамічні криві макетів ГЕК (температури відпалу: (a) – 873 K, (б) – 1073 K; (1) – z = 0.05; (2) – z = 0.2; (3) – z = 0.5; (4) – z = 1.0)

пікового струму з ростом температури є свідченням того, що процес впровадження йонів літію є більш інтенсивний. Даний факт, на нашу думку, є наслідком більш високої провідності фарадеївського електрода, а також його досконалою структурою.

Вплив зростання температури відпалу на час розряду, а, відповідно, й на питомі енергетичні характеристики макетів ГЕК системи ВК34 / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub>, активним матеріалом аноду яких слугували шпінелі отримані при різних температурах відпалу з різним вмістом заліза при pH = 8, зображені на рис 7.21. Порівнюючи пологе плато профіля напруги, з якого розраховуються питомі параметри комірок, для матеріалів з рівнем pH = 4 та pH = 8, спостерігається його зниження в сторону меншої напруги. Відповідно й

питомі енергетичні характеристики даного матеріалу є суттєво нижчими. За стрибком напруги на початку процесу розряду відмічаємо також і зростання внутрішнього опору цих систем. Як і в попередніх отриманих нами матеріалах максимальний час розряду зафіксовано в системах з найменшим вмістом заліза.



Рисунок 7.21 – Розрядні (а) та потенціодинамічні (б) криві макетів ГЕК (pH = 8; температури відпалу: (1, 3) – 873 К, (2, 4) – 1073 К; (1, 2) – z = 0,05, (3, 4) - z = 0,5)

## 7.3 Механізми дифузії літію в синтезовані шпінельні структури із літійвмісних водних електролітів

З урахуванням результатів електрохімічних випробувань шпінельвмісних систем, було обрано систему LiMn<sub>1.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> з температурою відпалу 1073 К рівень pH = 4, яка показала найкращі робочі енергетичні характеристики у всіх досліджуваних нами електролітах, для обчислення дифузії літію в матеріал анода, що, в свою чергу, дає можливість отримати представлення про вплив електроліту на питомі енергетичні параметри системи в цілому. Для цього застосовувався метод гальваностатичного переривчастого титрування, який тільки за умов незначних змін інтеркалянта в матрицю господаря передбачає рівновагу процесу дифузії [298]. За наших умов, при яких маса електродів комірки є достатньо великою, даний імпульсний метод можна реалізувати за умов використання струму 1С – 3 С. В такому випадку даний метод можна вважати малоамплітудним.

Рис. 7.22 демонструє поведінку макетів ГЕК системи ВК34 / LiMn<sub>1.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> в різних розчинах електролітів при струмах 1С для перших 7-ми циклів. Для отримання даних до систем протягом 20 секунд прикладався різний за величиною розрядний струм. На релаксацію потенціалу подача струму припинялась на 60 с.



Рисунок 7.22 – Гальваностатичне титрування макетів ГЕК ((1) –  $Li_2SO_4$ , (2) –  $LiNO_3$ , (3) –  $Li_2CO_3$ ) при струмі 1С

Для електроліту Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> було зафіксовано мінімальну зміну напруги комірки протягом часу імпульсу розряду. Для цього електроліту були зняті крива титрування у всьому потенціальному діапазоні, навіть при струмах 2 С і 3 С. Враховуючи дані випробувань зразків у цих електролітах, ця поведінкова зміна обумовлена різницею опору електроліту та характеристиками процесу введення літію в структуру анода. Тобто, максимальні значення потенціалу має комірка в якій у якості електроліту використовувався сульфату літію (крива *1*, рис. 7.22). Рис. 7.23 демонструє зміни потенціалу розрядних імпульсів в комірках при використанні різних електролітів. Як видно з рисунка, для комірок, де електролітом використовувався Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> після розрядного імпульсу спад напрути є найстрімкіший (крива *3*), проте після релаксації спад напрути монотонний і менш істотний. Для комірок, для яких в якості електроліту використовувались Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та LiNO<sub>3</sub> спад напруги є більш пологий та майже з однаковою швидкістю. Мала рухливість аніонів електроліту, та їхня величина, на нашу думку, і є причиною різкого спаду напруги після розрядних півциклів титрування. Оскільки на зниження потенціалу при розряді комірки значною мірою впливає формування ПЕШ на поверхні вуглецевого матеріалу в якому і беруть участь вищезгадані аніони. Основний вклад в спад напруги після релаксації вносять процеси, що відбуваються на межі розділу фаз фарадеївський електроліте.



Рисунок 7.23 – Потенціал макетів ГЕК ((а) – після розрядного імпульсу, (б) – після релаксації, (1) – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (2) – LiNO<sub>3</sub>, (3) – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Слід сказати, що релаксацію слід було спостерігати протягом більш тривалого часу. Проте, існує ряд методик, яка дозволяє обчислити кінцевий релаксований потенціал, коли його відновлення після розряду відносно нетривале. За задумом одного з методів, отримані квазірівноважні залежності U(t) лінеаризуються в інакших координатах, наприклад  $U(1/t^{0.5})$ . Потенціал, що встановлюється в системі при t  $\rightarrow \infty$ , обчислюється екстраполяцією отриманої залежності лінійною функцією. З обчислених таким чином значень потенціалу нами розраховувався коефіцієнт дифузії.

На рис. 7.24 приведено залежності обчисленого коефіцієнта дифузії від напруги комірок для всіх видів використовуваних нами електролітів. Значення  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/c В інтервалі коефіцієнта дифузії розміщується та € максимальним для комірки, де електролітом слугував Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Слід зазначити, що обчислення параметра D виконувалось в областях пов'язаних з процесом інтеркаляції літію, тобто тих в яких у процесі розряду відсутній різкий спад потенціалу. При менших потенціалах дифузія переходить в сорбцію поверхнею анодного матеріалу іонів літію, що в свою чергу, призводить до швидкого падіння потенціалу та більшого відновлення під час релаксації.



Рисунок 7.24 – Коефіцієнт дифузії в залежності від напруги макетів ГЕК ((1) – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (2) – LiNO<sub>3</sub>, (3) – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) при струмі 1 С

Це свідчить про низькі значення енергії зв'язку цих іонів з поверхневими позиціями матеріалу аноду і призводить до значних коливань напруги

комірки. Цікавим, на нашу думку, є дослідження залежності коефіцієнта дифузії від прикладеного до комірки струму в момент імпульсу розряду. На рис. 7.25 приведено криві титрування макетів ГЕК в електроліті Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Рисунок 7.25 – Гальваностатичне титрування макетів ГЕК (при струмах (1) – 1 C, (2) – 2 C, (3) – 3 C)

Підвищення струму розряду спричиняє швидше падіння напруги протягом кожного напівциклу розряду. Виходячи з отриманої часової залежності напруги для кожного струму розряду, можна вважати, що процес введення літію відбувається в інтервалі напруги 1.5-1 В незалежно від його величини. Даний факт засвідчують й гальваностатичні дослідження та розміщення піків струму отримані ЦВА-методом. Залежність обчислених значень коефіцієнта дифузії літію від напруги комірки ГЕК з різними розрядними струмами представлено на рис 7.26.

Аналізуючи дану залежність, слід відмітити, що вже при найменших струмах протягом перших циклів розряду та релаксації коефіцієнт дифузії різко падає. Можна припустити, що процеси, які проходять на початкових стадіях розряду, пов'язані з поляризацією комірки ГЕК, а також заповненням дефектів поверхні та морфологічною неоднорідністю матеріалу анода. На нашу думку, високе значення коефіцієнта дифузіїї обумовлені досить низькою енергією активації вищевказаних процесів. На 10<sup>-9</sup> см<sup>2</sup>/с фіксується стабілізація процесу дифузії, яка пов'язана з процесами впровадження літію до напруги ~ 1 В. Подальше зниження коефіцієнта дифузії, на нашу думку, відбувається через ускладнення процесу інтеркаляції літію через блокування літієвих провідних каналів в поверхневих шарах матеріалу. Ріст струму



Рисунок 7.26 – Коефіцієнт дифузії в залежності від напруги макетів ГЕК (при розрядних струмах (1) – 1 C, (2) – 2 C, (3) – 3 C)

розряду призводить до монотонної залежності, а різниця в механізмах проникнення літію стає менш помітною. Зі збільшенням струму розряду залежність стає більш одноманітною і різниця в механізмах введення літію менш виражена. Однак, дана відмінність є незначна та навіть при збільшенні струму в три рази різниця між значеннями коефіцієнта дифузії складає один порядок.

# 7.4 Енергетичні параметри гібридних електрохімічних конденсаторів при високих розрядних струмах

Гібридні електрохімічні системи володіють високою потужністю, це і є однією з переваг їх над акумуляторами з літієвою основою. Тому важливо поведінку отриманих нами матеріалів шляхом швидкого визначити розряджання та зробити аналіз факторів, що мають вплив на стабільність досягнутих питомих енергетичнихпараметрів. З цією метою були проведені досліди при постійному струмі і для конденсаторних систем описані зміни провідності під час циклювання при різних струмах. За основу активного матеріалу фарадеївського електрода для дослідів було обрано систему з кращими результатами при попередніх випробуваннях, це зразки синтез яких здійснювався при температурі 1073 К, ступінь заміщення z становив 0,05, pH = 4. В якості електроліту брали розчин сульфату літію та нітрату літію. Одержані результати при використанні електроліту, на основі карбонату літію, не наводяться, через те що величина ємності, яка досягається при великих струмах розряду, на кілька порядків нижче, ніж у інших електролітів через низьку молярну концентрацію даного водного розчину.

Криві розряду конденсаторів показані на рис. 7.27. Дані криві отримані



Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (б) – LiNO<sub>3</sub>, при струмах: (1) – 1 C, (2) – 10 C, (3) – 20 C

для шпінелі LiMn<sub>1.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> в різних електролітах при струмах 1 C, 10 C і 20 C. Поточне збільшення струму в десять разів призводить до п'ятикратного скорочення часу розряду для Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та дев'ятикратного скорочення часу для LiNO<sub>3</sub>. Крім того, за умови, що струм розряду становив 1 C, тривалість розряду системи, що містить електроліт на основі LiNO<sub>3</sub>, була в 4 рази довшою, ніж тривалість для сульфату літію. При струмі 1 C напруга для ГЕК на основі електроліту сульфату літію коливається в межах 1,3 – 1 B, а горизонтальна платформа, що спостерігається в даному діапазоні напруг є більш вираженою, ніж для розчину нітрату літію.

3i зміни зростанням струму крива напруги деформується i горизонтальна частина зникає, яка є причиною окислювально-відновного процесу та його обсягу на поверхні електродів. Це значне скорочення часу розряду для розчину LiNO<sub>3</sub> може бути трактовано виходячи з природи електроліту, що визначає іонну провідність при швидких процесах поляризації та дифузії. З метою вивчення впливу цього чинника та оцінки змін електричних і фізичних властивостей отриманої конденсаторної системи були проведені дослідження імпедансу під час їх циклювання при неоднакових струмах. Спектри імпедансу в широкому частотному діапазоні надають дані про утворення бар'єрів та їх руйнування за рахунок утворення на поверхні електродів подвійного електричного шару. Також за даними імпедансними спектрами можна зробити аналіз про зміни в процесах дифузії протягом конденсаторів. Спектри імпедансу, циклювання отримані для ДВОХ електролітів протягом циклювання конденсатора (перших 200 циклів) при струмі 10 С, показані на рис. 7.28. Для двох електролітів в області високих частот залежності комплесного опору різняться. Для розчинів LiNO<sub>3</sub> існує велика кількість напівсфер, які описують потенційні бар'єри, пов'язані з перехідним шаром та утворенням подвійних шарів. У діапазоні низьких частот залежність частоти від загального опору також різна. В області низької частоти для розчину нітрату літію кут нахилу вітки відхиляється від дифузійного, на відміну від розчину сульфату літію, де це відхилення не спостерігається і кут

є рівним 45°. Форма спектра імпедансу, нахил вітки низької частоти, а також значення активного та реактивного опорів до розряду є майже однакові, що дає можливість обговорювати різні механізми процесу поляризації існуючих електродів під час розряду конденсатора.



Рисунок 7.28 – Діаграми Найквіста для макетів ГЕК в електролітах (a) – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (б) – LiNO<sub>3</sub>, (1) – до розряду, (2) –50 циклів, (3) –200 циклів, (4) –500 циклів

Це також видно і по результатах гальваностатичного розряду конденсаторів, сформованих за допомогою цих електролітів (рис. 7.29) за перші 200 циклів при струмі розряду, що рівний 10 С. Як показано на рис. 7.29 а максимальне значення ємності для розчину солі сульфату літію настає майже після першого циклу заряду/розряду, так же наступає і їх стабілізація. У цьому випадку потенціальний «стрибок», викликаний внутрішнім опором системи в першому циклі має найбільше значення, а потім він приблизно на 30 % падає і під час усього циклювання є стабільним. Така поведінка для розчину сульфату літія в першому циклі явно пов'язана зі збільшенням опору електроліту через зниження концентрації носія заряду.

Для розчину нітрату літію спостерігалося збільшення електричного опору на 25-му та 50-му циклах з подальшим його зниженням та поступовою стабілізацією (рис. 7.29, б).

Аналіз високочастотного діапазону даних спектрів дає нам змогу дослідити причину поведінки електричних показників конденсаторної системи під час циклювального процесу, а також дає змогу для більш правильного вибору компонентів еквівалентної електричної схеми для моделювання діаграм Найквіста. Для досліджувальних конденсаторів в електроліті Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> високочастотне коло не є надто вираженим і характеризується низькими значеннями питомого опору, тоді як для нітрату літію, напівкруги є більш вираженими та поділяються при циклюванні.



Рисунок 7.29 – Розрядні криві макетів ГЕК в електролітах (а) – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (б) – LiNO<sub>3</sub>, протягом 200 циклів при струмі 10 С



Рисунок 7.30 – Високочастотна область імпедансних годографів макетів ГЕК в електролітах (а) – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (б) – LiNO<sub>3</sub>, (1) – до розряду, (2) –50 циклів, (3) –200 циклів, (4) –500 циклів

Стандартний варіант моделювання вивчених спектрів імпедансу забезпечує вибір складових ЕЕС, яка в повному обсязі описує процес у складі компонента і, в той же, час має мінімальне стандартне відхилення, що відповідає досліджуваній експериментальній кривій. Зокрема, потрібно брати до уваги процеси дифузії, за які відповідає компонент Варбурга та потрібно враховувати також недифузійні процеси залежні від частоти, які проявляються утворенням ПЕШ.

На рис. 7.31 показана схема, що застосовується для моделювання імпедансних кривих для ГЕК на основі розчину солі Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Дана схема включає в себе три послідовно з'єднані ланки та омічний опір, кожна ланка пояснює фізичний процес на поверхні електрода та в його об'ємній частині.



Рисунок 7.31 – ЕЕС для моделювання імпедансних спектрів макетів ГЕК

Опір  $R_1$  має відношення тільки до технічності зйомки і жодним чином не передбачає утворення струмів, що генеруються на електродах. Він включає в себе, зокрема, електричний опір струмовідводів та опір з'єднання компонентів спектрометра, а також опір конденсаторних сиситем.

Наступні ланки EEC – це паралельне з'єднання опору та ємності або компонента зсуву фази. Вони відповідають за формування ПЕШ та введення літію в структуру анода. Під час процесу циклювання можна більш детальніше розглянути і проаналізувати їх зміни. З табл. 7.5 видно, що опір R<sub>1</sub> знаходиться в діапазоні 0,5-1 Ом і він не виявляє значної залежності від кількості циклів, при яких був знятий для конденсатора імпеданс, завдяки чому підтверджується фізичний зміст, присвоєний даному елементу (табл. 7.5).

За процеси утворення подвійного електричного шару на межі поділу елекроліт/електрод відповідає слідуюча ланка з паралельним з'єднанням ємності і опору. Враховуючи, що поверхнева обробка є більш характерною для поляризованого вуглецевого електрода, саме електричний подвійний шар на поверхні катода відіграє головну роль у значенні компонентів електричної еквівалентної системи. Для близьких значень опору ємність електроліту на основі нітрату літію в 3-4 рази нижча. Аналізуючи останні дві ланки схеми можна сказати, що ланка  $R_4 ||CPE_2$  відповідає за іонні властивості та описує дифузійні процеси в електроліті, а ланка  $R_3 ||CPE_1$  характеризує структуру фарадеївського електрода. Значення  $CPE_2$ -T двох електролітів під час

Таблиця 7.5

Значення елементів ЕЕС імпедансу суперконденсатора, зняті в різ	них
електролітах та при різній кількості циклів роботи конденсатор	a

Електро- літ	К-ть циклів	$R_{1}, OM$	$R_2, OM$	R <sub>3</sub> , OM	R4, OM	CPE <sub>1</sub> -P	CPE <sub>2</sub> -P	С, мФ	CPE <sub>1</sub> -T	$CPE_{2}-T$
$\rm Li_2SO_4$	0	0,65	1,52	60	2,14	0,12	0,013	0,97	0,55	0,43
	50	0,51	1,54	33	2,77	0,07	0,016	0,61	0,61	0,47
	200	0,53	1,49	32	3,07	0,13	0,019	0,62	0,60	0,48
	500	0,57	1,32	30	2,78	0,19	0,023	0,64	0,59	0,46
LiNO <sub>3</sub>	0	0,59	1,76	46	4,33	0,09	0,0012	0,27	0,62	0,52
	50	0,61	1,81	24	4,75	0,05	0,0021	0,16	0,59	0,49
	200	0,56	1,83	21	4,32	0,11	0,0024	0,15	0,58	0,51
	500	0,81	1,82	19	4,13	0,15	0,0025	0,16	0,6	0,49

циклювання залишалися майже незмінними і знаходилися в інтервалі 0,5, з цього випливає те, що елемент  $CPE_2$  має дифузійні властивості. Однак опір цього процесу для різних електролітів різний, для сульфату літію значення опору майже в 2 рази нижче, також відрізняються і значення елемента  $CPE_2$ -P, для нітрату літію це значення на порядок нижче. Це може свідчити про повільний характер дисоціації електроліту на основі нітрату літію, що призводить до зниження концентрації носіїв заряду. Проникнення молекул літію в структуру Li-Mn-Fe-O описується ланкою R<sub>3</sub>||CPE<sub>1</sub>. Значення елемента CPE<sub>2</sub>-P розміщене в інтервалі 0,5-0,6, що відповідає дифузійному характеру передачі заряду в структурі фарадеївських електродів. Через малу кількість дифундуючих іонів ємність даного процесу для нітрату літію низька. Їх кількість також впливає на опір даного процесу, для цього ж електроліту сам опір є нижчим.

Досліджуючи деградацію ємності в умовах високих навантажень при великій кількості заряд\розрядних циклів, а також повернення системи у вихідний стан проводились циклювання конденсаторів при різких змінах значень прикладного струму

Дана розрядна залежність у двох електролітах показана на рис. 7.32. При застосуванні в якості електоліту для комірок ГЕК сульфату літію зростання струму в десять разів призводить до зниження часу розряду приблизно в чотири рази. В той же час таке ж зменшення струму для комірок ГЕК де в



Рисунок 7.32 – Циклювання макетів ГЕК в електролітах (а) – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (б) – LiNO<sub>3</sub>, при поступовому збільшенні струму

якості електроліту застосовують нітрат літію час розряду спостерігаємо зменшення часу розряду приблизно в 8-9 разів. Враховуючи точність конструювання ГЕК та однакову молярну концентрацію електроліту ця різниця пояснюється нижчою концентрацією іонів і високим опором нітрату літію. Для електроліту на основі LiNO<sub>3</sub> при струмі 1 С час розряду близько 440 с в чотири рази вищий ніж для Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Це дає нам можливість для створення високоємнісних і потужніших конденсаторних систем.

Конденсатор, що використовує сульфат літію в якості електроліту, при високій потужності та величині струму 30 С буде розряджатись і краще зберігати ємність. Проте, після того, як при робочому струмі 30 С система пройшла 10 циклів роботи, то розряд при струмі 1 С має значення часу розряду, яке відрізняється лише на 3% від часу розряду на початку циклювання [297]. Це вказує на те, що навіть при сильній інтеркаляції літію структура фарадеївського електрода буде стабільною завдяки високим значенням коефіцієнта дифузії.

Потенціодинамічним методом досліджувались макети ГЕК системи ВМ / 1 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / LiMn<sub>1.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>, у випадку, коли в якості активного матеріалу катода використовувався ВМ, отриманий з сировини органічного походження (кавова гуща, температура отримання T = 823 K). З отриманих вольтамперограм обчислювались значення питомої ємності. Їх залежність від швидкості сканування *s* представлена на рис. 7.33. Як видно з рисунка, максимальною питомою ємністю володіє матеріал K2 (C = 17,5 мА·год/г).

Використання в якості активного матеріалу активованого вуглецю, отриманого з сировини органічного походження (костра коноплі, T = 823 K) [171, 226, 219], призводить до вищих значень питомої ємності макету ГЕК (рис. 7.34) і становить C = 34 мА·год/г для матеріалу ВК075.

Щоб більш чітко зрозуміти можливості потенційного використання матеріалів на основі Li-Mn-Fe-O в якості електродів для промислових конденсаторів, значення ємності, енергії та потужності, для використовуваних









систем, подані на графіку Рагона (рис. 7.35). Дане наочне представлення дозволить порівняти конкретні експлуатаційні характеристики систем ГЕК з показниками ефективності електрохімічних систем, що застосовуються в промисловості на даний час.



Рисунок 7.35 Діаграма Рагоне з відміченими областями для досліджуваних макетів ГЕК (■ – LiNO<sub>3</sub>, ● – Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Для отримання більш високих значень потужності в конкретних умовах енергетичної стійкості необхідно продовжувати розробляти та удосконалювати композитні шпінельвмісні матеріали з провідними крисалічними чи аморфними матрицями для збільшити параметрів дифузії фарадеївського електрода.

Отже, з'ясовано вплив умов синтезу, структурно-морфологічних та електропровідних властивостей шпінелі системи Li-Mn-Fe-O на енергоємнісні параметри гібридних електрохімічних систем, сформованих на її основі. Обчислене значення коефіцієнта дифузії йонів літію D знаходиться в інтервалі  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. З'ясовано, що циклюючи систему при робочому струмі 30 C протягом 10 циклів роботи та зменшивши струм до 1 C значення часу розряду відрізнялося лише на 3% від часу розряду на початку циклювання. Обчислене значення питомої ємності макетів ГЕК системи BM / LiMn<sub>2-z</sub>Fe<sub>z</sub>O<sub>4</sub> знаходиться в межах 15-35 мА·год/г залежно від використовуваного BM.

Література до розділу

151, 155, 171, 196, 212, 217, 219, 226, 296-298.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В роботі встановлено закономірності впливу умов синтезу на структурно-морфологічні, електричні та електрохімічні властивості вуглецевих матеріалів, заміщених залізом літій-марганцевих шпінелей, з'ясовано їх взаємозв'язок з питомими енергоємнісними характеристиками симетричних та гібридних конденсаторних систем, сформованими на їх основі.

1. Розроблено загальний підхід до способів отримання вуглецевих матеріалів високої пористості з органічної сировини різної внутрішньої структури з одночасним поєднанням карбонізації та процесу формування пористості. Оптимізовані технологічні операції, які дають можливість контрольовано впливати на структурно-морфологічні параметри отриманих вуглецевих матеріалів. Експериментально продемонстровано використання зазначених матеріалів у якості активного матеріалу електродів в лабораторних макетах симетричних та гібридних систем накопичення електричної енергії

2. Показано, що зростанню питомих енергетичних параметрів пристроїв, сформованих на основі отриманих вуглецевих матеріалів, сприяє температурна активація вказаних матеріалів при 673 К протягом 180 хв, яка призводить до перерозподілу в системі пор, зокрема зростання вкладу мезопор в загальний об'єм пор з 24 до 70 %. Завдяки цьому, формується оптимальний розподіл пор за розмірами, що забезпечує максимально можливий доступ йонів електроліту до робочих пор.

3. Вперше встановлено, що використання ортофосфорної кислоти у якості хімічного активатора дозволяє отримати вуглецеві матеріали з сировини органічного походження в широкому діапазоні питомої площі поверхні 750-2000 м<sup>2</sup>/г пор 0,9-1,75 см<sup>3</sup>/г. та із загальним об'ємом Цілеспрямована зміна параметрів вуглецевих матеріалів визначається концентрацією активатора, температурою активації та внутрішньою структурою вихідної сировини. Показано, що при відношенні концентрації кислоти до вихідної сировини на рівні 0,75:1 та температурі активації 823 К формується оптимальний розподіл пор за розмірами, який необхідний при використанні отриманих матеріалів для електродів електрохімічних та гібридних конденсаторів. Виявлено, що для симетричних систем у водних електролітах вклад ємності подвійного електричного шару в загальну ємність становить ~ 80 % в залежності від внутрішньої структури вихідної сировини.

4. Вперше показано, що перколяційна складова провідності при постійному струмі для систем Li<sub>1+z</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 0,0-0,5) зростає із збільшенням температури. Її максимальне значення спостерігається для системи Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> на рівні 0,04 Oм<sup>-1</sup> · м<sup>-1</sup>.

5. З'ясовано, що електрохімічний процес інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію в / з шпінель складу  $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}O_4$  (z = 0,0-0,5) при використанні у якості електроліту З М водного розчину  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  зберігає стабільність її структури. Встановлено, що гібридний електрохімічний конденсатор на основі  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}O_4$ , у якості активного матеріалу фарадеївського електрода, в поєднанні з поляризованим електродом на основі вуглецевого матеріалу, отриманого з сировини органічного походження різної внутрішньої структури, в потенціальному вікні 0-1,8 В володіють максимальними значеннями питомої ємності на рівні ~ 40 мА·год/г.

6. Встановлено, що для всіх систем Li-Mn-Fe-O при pH = 4 за температур відпалу (673 K, 873 K) частина матеріалу залишається в аморфному стані, причому частина матеріалу в нанокристалічному стані характеризується розмірами часток 20-40 нм, які утворюють агломерати розміром декілька мікрон. Підвищення температури відпалу до 1073 K забезпечує однофазну структуру шпінелі для всіх синтезованих матеріалів з розміром частинок 60-110 нм, які формують при цьому агломерати розміром ~ 10 мкм.

7. Встановлено, що найбільш перспективним матеріалом фарадеївського електрода для створення високоємнісних та високопотужних гібридних електрохімічних конденсаторів є шпінель складу LiMn<sub>1.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>, що пов'язано із стабільністю значення коефіцієнта дифузії літію в структуру
вказаної шпінелі, який знаходиться в інтервалі 10<sup>-9</sup>–10<sup>-10</sup>см<sup>2</sup>/с. В межах робочих струмів 0,5-20 С значення коефіцієнта дифузії літію змінюються в межах одного порядку.

загальну 8. Вперше розділено гібридних вклад В ємність електрохімічних конденсаторів, ємності, яка забезпечується накопиченням заряду в подвійному електричному шарі на поляризованому електроді та дифузійно-контрольованої окисно-відновної ємності за рахунок швидких фарадеївських оборотних редокс-реакцій фарадеївського електрода. Встановлено, що основний вклад В загальну ємність гібридних електрохімічних конденсаторів вносить ємність подвійного електричного шару, яка складає ~ 60 % від загальної ємності, в залежності від матеріалів електрода.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Von Helmholt H. Studien uber elektrische Grenzshichten. Ann. der Physik und Chemie. 1879. V. 243, № 7. P. 337-382.

2. Lewandowski A., Galinski M. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. *J. Power Sources*. 2007. V. 173, № 2. P. 822-828.

3. Иванов А.М., Герасимов А.Ф. Молекулярные накопители электрической энергии на основе двойного электрического слоя. Электричество. 1991. № 8. Р. 16-19.

4. Collins J., Gourdin G., Foster M., Qu D. Carbon surface functionalities and SEI formation during Li intercalation. *Carbon*. 2015. V. 92. P. 193-244.

5. Kötz R., Carlen M.J.E.A. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. acta*. 2000. V. 45, №15-16. P. 2483-2498.

6. Daniel C., Besenhard J. O. Handbook of battery materials. 2nd edn. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2012. 1023 p.

7. Islam M.S., Fisher C.A. Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties. *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43, №1. P. 185-204.

8 Choi N.S., Chen Z., Freunberger S.A., et al. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. V. 51, №40. P. 9994-10024.

9. Winter M., Brodd R.J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical reviews*. 2005. V. 105, №3. P. 1021-1021.

10. Simon P., Gogotsi Y., Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.* V. 7, № 11. 2008. P. 845-854.

11. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. *Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York*. 1999. 698 p.

12. Conway B.E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*. 1991.
V. 138, № 6. P. 1539-1548.

13. Brezesinski T., Wang J., Tolbert S. H., Dunn B. Ordered mesoporous  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors. *Nat. mater*. 2010. V. 9, No 2. P. 146.

14. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods Fundamentals and Applications. 2nd edn. Wiley. 2001. 850 p.

15. Brousse T., Bélanger D., Long J.W. To be or not to be pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. V 162, № 5. P. A5185-A5189.

16. Simon P., Gogotsi Y., Dunn B. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*. 2014. V. 343. P. 1210-1211.

17. Burke A.R. D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta.* 2007. V. 53, №3. P. 1083-1091.

18. Demarconnay L., Raymundo-Piñero E., Béguin F. A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution. *Electrochemistry Communications*. 2010. V. 12, №10. P. 1275-1278.

19. Gao Q., Demarconnay L., Raymundo-Piñero E., Béguin F. Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte. *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 9611-9617.

20. Wu T.H., Hsu C.T., Hu C.C., Hardwick L.J. Important parameters affecting the cell voltage of aqueous electrical double-layer capacitors. *J. Power Sources*. 2013. V. 242. P. 289-298.

21. Xia H., Meng Y.S., Yuan G., et al. A symmetric  $RuO_2/RuO_2$  supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous electrolyte. *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2012. V. 15, No 4. P. A60-A63.

22. Shivakumara S., Kishore B., Penk T.R., Munichandraiah N. Symmetric supercapacitor based on partially exfoliated and reduced graphite oxide in neutral aqueous electrolyte. *Solid State Communications*. 2014. V. 199. P. 26-32.

23. Brousse T., Toupin M., Bélanger D. A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004. V. 151, № 4. P. A614-A622.

24. Qu Q., Zhang P., Wang B., et al. Electrochemical performance of  $MnO_2$  nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V. 113, Nº 31. P. 14020-14027.

25. Long J.W., Bélanger D., Brousse T., et al. Asymmetric electrochemical capacitors – Stretching the limits of aqueous electrolytes. *Mrs Bulletin*. 2001.V. 36, № 7. P. 513-522.

26. Ou T.M., Hsu C.T., Hu C.C. Synthesis and characterization of sodiumdoped  $MnO_2$  for the aqueous asymmetric supercapacitor application. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. V. 162, No 5. P. 5124-5132.

27. Li L., Peng S., Wu H.B., et al. A flexible quasi-solid-state asymmetric electrochemical capacitor based on hierarchical porous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosheets on carbon nanofibers. *Advanced Energy Materials*. 2015. V. 5, № 17. P. 1500753-1–1500753-1.

28. Peng S., Li L., Wu H. B., et. Al. Controlled growth of NiMoO<sub>4</sub> nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors. *Advanced Energy Materials*. 2015. V. 5, №2. P. 1401172-1–1401172-6.

29. Liu J., Zhang L., Wu H.B., et al. High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on a new graphene foam/carbon nanotube hybrid film. *Energy* & *Environmental Science*. 2014. V. 7, № 11.P. 3709-3719.

30. Rajkumar M., Hsu C.T., Wu T.H., et al. Advanced materials for aqueous supercapacitors in the asymmetric design. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2015. V. 25, № 6. P. 527-544.

31. Ma F.X., Yu L., Xu C.Y., Lou X.W. Self-supported formation of hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tetragonal microtubes with enhanced electrochemical properties. *Energy & Environmental Science*. 2016. V. 9, No 3. P. 862-866.

32. Yu X.Y., Yu L., Lou X.W. Metal sulfide hollow nanostructures for electrochemical energy storage. *Advanced Energy Materials*. 2016. V. 6, № 3. P. 1501333-1–1501333-14.

33. Yu L., Guan B., Xiao W., Lou X.W. Formation of yolk-shelled Ni–Co mixed oxide nanoprisms with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors and lithium ion batteries. *Advanced Energy Materials*. 2015. V. 5, № 21. P. 1500981-1–1500981-7.

34. Guo Y., Yu L., Wang C.Y., et. al. Hierarchical Tubular Structures Composed of Mn-Based Mixed Metal Oxide Nanoflakes with Enhanced Electrochemical Properties. *Advanced Functional Materials*. 2015. V. 25, № 32. P. 5184-5189.

35. Zhang C., Xie L., Song W., et al. Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor based on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013 V. 706. P. 1-6.

36. Yin J.L., Park J.Y. Asymmetric supercapacitors based on the in situ-grown mesoporous nickel oxide and activated carbon. *J. Solid State Electrochem*. 2015. V. 19, № 8. P. 2391-2398.

37. Perret P., Khani Z., Brousse T., et al. Carbon/PbO<sub>2</sub> asymmetric electrochemical capacitor based on methanesulfonic acid electrolyte. *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56, № 24. P. 8122-8128.

38. Park J.H., Park O.O., Shin K.H., et al. An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)<sub>2</sub>/activated carbon composite electrode. *Electrochem. Solid-State Lett*. 2002. V. 5, № 2. P. H7-H10.

39. Wang H., Casalongue H.S., Liang Y., Dai H. Ni(OH)<sub>2</sub> nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132, № 21. P. 7472-7477.

40. Amatucci G.G., Badway F., Du Pasquier A., Zheng T. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001. V. 148, № 8. P. A930-A939.

41. Du Pasquier A., Plitz I., Gural J., et. al. Characteristics and performance of 500 F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes. *Journal of Power Sources*. 2003. V. 113, № 1. P. 62-71.

42. Cheng L., Liu H.J., Zhang J.J. Nanosized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared by molten salt method as an electrode material for hybrid electrochemical supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. V. 153, No 8. P. A1472-A1477.

43. Yang J.J., Choi C.H., Seo H.B., et. al. Voltage characteristics and capacitance balancing for  $Li_4Ti_5O_{12}/activated$  carbon hybrid capacitors. *Electrochimica Acta*. 2012. V. 86. P. 277-281.

44. Khomenko V., Raymundo-Piñero E., Béguin F. High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2008. V. 177, № 2. P. 643-651.

45. Li S., Wang X. Micro Li-ion capacitor with activated carbon/graphite configuration for energy storage. *Journal of Power Sources*. 2015. V. 282. P. 394-400.

46. Wang H., Yoshio, M. Graphite, a suitable positive electrode material for high-energy electrochemical capacitors. *Electrochemistry communications*. 2006.
V. 8, № 9. P. 1481-1486.

47. Wang Y.G., Xia Y.Y. A new concept hybrid electrochemical surpercapacitor: Carbon/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aqueous system. *Electrochemistry Communications*. 2005. V. 7, No 11. P. 1138-1142.

48. Cericola D., Novák P., Wokaun A., Kötz R. Mixed bi-material electrodes based on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and activated carbon for hybrid electrochemical energy storage devices. *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56, No 24. P. 8403-8411.

49 Kwon Y.K., Choi W., Choi H.S., Lee J.K. Effect of lithium difluoro (oxalato) borate on  $LiMn_2O_4$ -activated carbon hybrid capacitors. *Electronic Materials Letters*. 2013. V. 9, No 6. P. 751-754.

50. Miller J.R., Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science*. 2008. V. 321, № 5889. P. 651-652. 51. Ogoshi T., Yoshikoshi K., Sueto R., et al. Porous Carbon Fibers Containing Pores with Sizes Controlled at the Ångstrom Level by the Cavity Size of Pillar [6] arene. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015. V. 54, № 22. P. 6466-6469.

52. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41, № 2. P. 797-828.

53. Yu Z., Tetard L., Zhai L., Thomas J. Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy & Environmental Science*. 2015. V. 8, № 3. P. 702-730.

54. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application. *Physical chemistry chemical physics*. 2007. V. 9, № 15. P. 1774-1785.

55. Liu H.J., Wang J., Wang C.X., Xia Y.Y. Ordered hierarchical mesoporous/microporous carbon derived from mesoporous titanium-carbide/carbon composites and its electrochemical performance in supercapacitor. *Advanced Energy Materials*. 2011. V. 1, № 6. P. 1101-1108.

56. Zhou H., Zhu S., Hibino M., Honma I. Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon. *Journal of Power Sources*. 2003. V. 122, № 2. P. 219-223

57. Li H.Q., Luo J.Y., Zhou X.F., et al. An ordered mesoporous carbon with short pore length and its electrochemical performances in supercapacitor applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007. V. 154, № 8. P. 731-736.

58. Liu H. J., Wang, X. M., Cui, W. J., et al. Highly ordered mesoporous carbon nanofiber arrays from a crab shell biological template and its application in supercapacitors and fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*. 2010. V. 20, № 20. P. 4223-4230.

59. Li W., Zhang F., Dou Y., et al. A Self-Template Strategy for the Synthesis of Mesoporous Carbon Nanofibers as Advanced Supercapacitor Electrodes. *Advanced Energy Materials*. 2011. V. 1, № 3. P. 382-386.

60. Zhou D.D., Du Y.J., Song Y.F., et al. Ordered hierarchical mesoporous/microporous carbon with optimized pore structure for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013 V. 1, № 4. P. 1192-1200.

61. Zhai Y., Dou Y., Zhao D., et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Advanced materials*. 2011. V. 23, № 42. P. 4828-4850.

62. Ania C.O., Khomenko V., Raymundo-Piñero E., et al. The large electrochemical capacitance of microporous doped carbon obtained by using a zeolite template. *Advanced Functional Materials*. 2007. V. 17, № 11. P. 1828-1836.

63. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi,Y.,et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*. 2006. V. 313, № 5794. P. 1760-1763.

64. Li M., Liu C., Cao H., et al. KOH self-templating synthesis of threedimensional hierarchical porous carbon materials for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. V. 2, № 36. P. 14844-14851.

65. Fuertes A.B., Sevilla M. Hierarchical microporous/mesoporous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*. 2015. V. 7, № 7. P. 4344-4353.

66. Picó F., Rojo J.M., Sanjuan M.L., et al. Single-walled carbon nanotubes as electrodes in supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004.
V. 151, № 6. P. A831-A837.

67. Frackowiak E., Gautier S., Gaucher H., et al. Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*. 1999. V. 37, № 1. P. 61-69.

68. Futaba D.N., Hata K., Yamada T., et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nature materials*. 2006. V. 5, № 12. P. 987.

69. Sahoo N.G., Pan Y., Li L., Chan S.H. Graphene-based materials for energy conversion. *Advanced Materials*. 2012. V. 24, № 30. P. 4203-4210.

70. Miller J.R., Outlaw R.A., Holloway B.C. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance. *Science*. 2010. V. 329, № 5999. P. 1637-1639.

71. Zhu Y., Murali S., Stoller, M. D., et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*. 2011. V. 332, № 6037. P. 1537-1541.

72. Wang K., Wang Y., Wang Y., et al. Mesoporous carbon nanofibers for supercapacitor application. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. V. 113, № 3. P. 1093-1097.

73. Qian X., Lv Y., Li W., et. al. Multiwall carbon nanotube@ mesoporous carbon with core-shell configuration: a well-designed composite-structure toward electrochemical capacitor application. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21, № 34. P. 13025-13031.

74. Liu R., Wan L., Liu S., et. al. An interface-induced Co-assembly approach towards ordered mesoporous carbon/graphene aerogel for high-performance supercapacitors. *Advanced Functional Materials*. 2015. V. 25, № 4. P. 526-533.

75. Yang X., Wu D., Chen X., Fu R. Nitrogen-enriched nanocarbons with a 3-D continuous mesopore structure from polyacrylonitrile for supercapacitor application. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114, № 18. P. 8581-8586.

76. Zhou D.D., Li W.Y., Dong X.L. A nitrogen-doped ordered mesoporous carbon nanofiber array for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013.
V. 1, № 29. P. 8488-8496.

77. Song Y., Li L., Wang Y., et al. Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon with a High Surface Area, Synthesized through Organic–Inorganic Coassembly, and Its Application in Supercapacitors. *ChemPhysChem.* 2014. V. 15, № 10. P. 2084-2093.

78. Song Y., Hu S., Dong X., et al. A nitrogen-doped hierarchical mesoporous/microporous carbon for supercapacitors. *Electrochim. Acta*. 2014.
V. 146. P. 485-494.

79. Su F., Poh C.K., Chen J.S., et al. Nitrogen-containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties. *Energy & Environmental Science*. 2011. V. 4, № 3. P. 717-724.

80. Hulicova-Jurcakova D., Seredych M., Lu G.Q., Bandosz, T.J. Combined effect of nitrogen-and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors. *Advanced functional materials*. 2009. V. 19, № 3. P. 438-447.

81 Zhao Y.F., Ran W., He J., et al. Oxygen-rich hierarchical porous carbon derived from artemia cyst shells with superior electrochemical performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, V. 7, № 2. P. 1132–1139.

82. Li Y., Lu C., Zhang S.,et al. Nitrogen-and oxygen-enriched 3D hierarchical porous carbon fibers: Synthesis and superior supercapacity. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3, № 28. P. 14817-14825.

83. Yun Y.S., Cho S.Y., Shim J., et al. Microporous carbon nanoplates from regenerated silk proteins for supercapacitors. *Advanced Materials*. 2013. V. 25, № 14. P. 1993-1998.

84. Wahid M., Parte G., Phase D., Ogale S. Yogurt: a novel precursor for heavily nitrogen doped supercapacitor carbon. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3, № 3. P. 1208-1215.

85. Wu X., Jiang L., Long C., Fan Z. From flour to honeycomb-like carbon foam: Carbon makes room for high energy density supercapacitors. *Nano Energy*. 2015. V. 13. P. 527-536.

86. Li Z., Lv W., Zhang C., et al. A sheet-like porous carbon for high-rate supercapacitors produced by the carbonization of an eggplant. *Carbon*. 2015. V. 92. P. 11-14.

87. Choi H., Yoon, H. Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications. *Nanomaterials*. 2015. V. 5, № 2. P. 906-936.

88. Faraji S., Ani F.N. Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors–a review. *Journal of Power Sources*. 2014. V. 263. P. 338-360.

89. Zheng J.P., Jow T.R. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995. V. 142, № 1. P. L6-L8.

90. Jow T.R., Zheng J.P. Electrochemical capacitors using hydrous ruthenium oxide and hydrogen inserted ruthenium oxide. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998. V. 145, № 1. P. 49-52.

91. Sugimoto W., Iwata H., Yasunaga Y., et al. Preparation of ruthenic acid nanosheets and utilization of its interlayer surface for electrochemical energy storage. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. V. 42, № 34. P. 4092-4096.

92. Hu C.C., Huang Y.H. Effects of preparation variables on the deposition rate and physicochemical properties of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors. *Electrochimica acta*. 2001. V. 46, № 22. P. 3431-3444.

93. Hu C.C., Chen W.C., Chang K.H. How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004. V. 151, № 2. P. A281-A290.

94. Wu N.L., Kuo S.L., Lee M.H. Preparation and optimization of RuO<sub>2</sub>impregnated SnO<sub>2</sub> xerogel supercapacitor. *Journal of power sources*. 2002. V. 104, № 1. P. 62-65.

95. Sugimoto W., Shibutani T., Murakami Y., Takasu Y. Charge Storage Capabilities of Rutile-Type RuO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub> Solid Solution for Electrochemical Supercapacitors. *Electrochemical and solid-state letters*. 2002. V. 5, № 7. P. A170-A172.

96. Wei W., Cui X., Chen W., Ivey D.G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical society reviews*. 2011. V. 40, № 3. P. 1697-1721.

97. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge storage mechanism of MnO<sub>2</sub> electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chemistry of Materials*. 2004.
V. 16, № 16. P. 3184-3190.

98. Jiang H., Zhao T., Ma J., et. al. Ultrafine manganese dioxide nanowire network for high-performance supercapacitors. *Chemical communications*. 2011.
V. 47, № 4. P. 1264-1266.

99. Zhu J., Shi W., Xiao N., et al. Oxidation-etching preparation of MnO<sub>2</sub> tubular nanostructures for high-performance supercapacitors. *ACS applied materials* & *interfaces*. 2012. V. 4, № 5. P. 2769-2774.

100. Jiang H., Sun T., Li C., Ma J. Hierarchical porous nanostructures assembled from ultrathin  $MnO_2$  nanoflakes with enhanced supercapacitive performances. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V. 22, No 6. P. 2751-2756.

101. Luo J.Y., Xia Y.Y. Effect of pore structure on the electrochemical capacitive performance of MnO<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007. V. 154, № 11. P. A987-A992.

102. Wu Z.S., Ren W., Wang D.W., et al. High-energy  $MnO_2$  nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. *ACS nano*. 2010. V. 4, No 10. P. 5835-5842.

103. Chen W., Rakhi R. B., Hu L., et al. High-performance nanostructured supercapacitors on a sponge. *Nano letters*. 2011. V. 11, № 12. P. 5165-5172.

104. Guo Y., Li J., Chen M., Gao, G. Facile synthesis of vanadium pentoxide@ carbon core-shell nanowires for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2015. V. 273. P. 804-809.

105. Wu Y., Gao G., Wu G. Self-assembled three-dimensional hierarchical porous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/graphene hybrid aerogels for supercapacitors with high energy density and long cycle life. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3, No 5 P. 1828-1832.

106 Wei T.Y., Chen C.H., Chien H.C., et al. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process. *Advanced materials*. 2010. V. 22, № 3. P. 347-351.

107. Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47, № 16. P. 2930-2946.

108. Zukalová M., Kalbác M., Kavan L., et al. Pseudocapacitive lithium storage in TiO<sub>2</sub>-B. *Chemistry of Materials*. 2005. V. 17, № 5. P. 1248-1255.

109. Li J., Tang Z., Zhang, Z. Pseudocapacitive characteristic of lithium ion storage in hydrogen titanate nanotubes. *Chemical physics letters*. 2006. V. 418, № 4-6. P. 506-510.

110. Wang Y., Hong Z., Wei M., Xia, Y. Layered H<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>-Nanowires: A New Promising Pseudocapacitive Material in Non-Aqueous Electrolyte. *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 22, № 24. P. 5185-5193.

111. Brezesinski K., Wang J., Haetge J., et al. Pseudocapacitive contributions to charge storage in highly ordered mesoporous group V transition metal oxides with iso-oriented layered nanocrystalline domains. *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132, № 20. P. 6982-6990.

112. Augustyn V., Come J., Lowe M. A., et al. High-rate electrochemical energy storage through Li<sup>+</sup> intercalation pseudocapacitance. *Nature materials*. 2013.
V. 12, № 6. P. 518.

113 Sathiya M., Prakash A.S., Ramesha K., et al. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-anchored carbon nanotubes for enhanced electrochemical energy storage. *Journal of the American Chemical Society*. 2011. V. 133, № 40. P. 16291-16299.

114. Li H.B., Yu M.H., Wang F.X., et al. Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials. *Nature communications*. 2013. V. 4. P. 1894.

115. Gogotsi Y., Simon P. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science*. 2011. V. 334, № 6058. P. 917-918.

116. Jiang H., Zhao, T., Li C., Ma J. Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21, № 11. P. 3818-3823.

117. Lee J.W., Ahn T., Soundararajan D., et al. Non-aqueous approach to the preparation of reduced graphene  $oxide/\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> hybrid composites and their high capacitance behavior. *Chemical Communications*. 2011. V. 47, No 22. P. 6305-6307.

118 Wang Y., Zhou D., Zhao D., et al. High performance hybrid supercapacitor based on graphene-supported Ni(OH)<sub>2</sub>-nanowires and ordered

mesoporous carbon CMK-5. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013. V. 160, № 1. P. A98-A104.

119. Kang B., Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*. 2009. V. 458, № 7235. P. 190-193.

120. Wang J., Polleux J., Lim J., Dunn B. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO<sub>2</sub> (anatase) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V. 111, № 40. P. 14925-14931.

121. Guo H., He W., Lu Y., Zhang X. Self-crosslinked polyaniline hydrogel electrodes for electrochemical energy storage. *Carbon*. 2015. V. 92. P. 133-141.

122. Huang Y., Tao J., Meng W., et al. Super-high rate stretchable polypyrrole-based supercapacitors with excellent cycling stability. *Nano Energy*. 2015. V. 11. P. 518-525.

123. Wang L., Feng X., Ren L., et al. Flexible solid-state supercapacitor based on a metal–organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI. *Journal of the American Chemical Society*. 2015. V. 137, № 15. P. 4920-4923.

124. Zhao Y., Zhang Z., Ren,Y., et al. Vapor deposition polymerization of aniline on 3D hierarchical porous carbon with enhanced cycling stability as supercapacitor electrode. *Journal of Power Sources*. 2015. V 286. P. 1-9.

125. Liu Y., Ma Y., Guang S., et al. Facile fabrication of three-dimensional highly ordered structural polyaniline-graphene bulk hybrid materials for high performance supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. V. 2,  $N_{2}$  3. P. 813-823.

126. Wang Z., Tammela P., Strømme,M., Nyholm L. Nanocellulose coupled flexible polypyrrole@graphene oxide composite paper electrodes with high volumetric capacitance. *Nanoscale*. 2015. V. 7, № 8. P. 3418-3423.

127. Hung P.J., Chang K.H., Lee Y.F., et al. Ideal asymmetric supercapacitors consisting of polyaniline nanofibers and graphene nanosheets with proper complementary potential windows. *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55, № 20. P. 6015-6021.

128. Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Чесноков Н. В., и др. Получение пористых углеродных материалов высокоскоростным нагревом и предварительной химической модификацией антрацитов. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13, № 4. С. 521-529.

129. Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: 1. Activation by KOH. *Carbon*. 2001. V. 39, № 5. P. 741-749.

130. Fitzer E., Kochling K.H., Boehm H.P., Marsh H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. *Pure and applied chemistry*. 1995. V. 67, № 3. P. 473-506.

131. Burchell T.D. Carbon Materials for Advanced Technologies. Pergamon.1999. 558 p.

132. Inagaki M. Pores in carbon materials-importance of their control. *New Carbon Materials*. 2009. V. 24, № 3. P. 193-232.

133. Бутырин Г.М. Высокопористые материалы. Москва. 1976. 192 с.

134. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск. 1995. 612 с.

135. Donnet J.-B., Bansal R. C., Wang M.-J. Carbon black: science and technology, second edition, revised and expanded. New York. 1993. 461 p.

136. Махорин К., Глухоманюк А. Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое. Киев. 1983. 160 с.

137. Багреев А.А., Ледовских А.В., Тарасенко Ю.А. Моделирование кинетики формирования пористой структуры активных углей. *Доповіді НАН України, Хімія.* 2000. №1. С. 132-137.

138. Braun A., Bärtsch M., Schnyder B., et. al. Evolution of BET internal surface area in glassy carbon powder during thermal oxidation. *Carbon*. 2002. V. 40, № 3. P. 375-382.

139. Вольфкович Ю.М., Мазин В.М., Урисон Н.А. Исследования работы двойнослойных конденсаторов на основе углеродных материалов. Электрохимия. 1998. Т. 34, № 8. С. 825-832. 140. Jung N., Kwon S., Lee D. et. al. Synthesis of chemically bonded graphene/carbon nanotube composites and their application in large volumetric capacitance supercapacitors. *Advanced Materials*. 2013. V. 25, № 47. P. 6854-6858.

141. Zhong C., Deng Y., Hu,W., et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. 2015.
V. 44, № 21. P. 7484-7539.

142. Wolff C., Jeong S., Paillard E., et al. High power, solvent-free electrochemical double layer capacitors based on pyrrolidinium dicyanamide ionic liquids. *Journal of Power Sources*. 2015. V. 293. P. 65-70.

143. Fei H., Yang C., Bao H., Wang G. Flexible all-solid-state supercapacitors based on graphene/carbon black nanoparticle film electrodes and cross-linked poly (vinyl alcohol)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> porous gel electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2014. V. 266. P. 488-495.

144. Chen, Q., Li, X., Zang, X., et al. Effect of different gel electrolytes on graphene-based solid-state supercapacitors. *RSC Adv*. 2014. V. 4, № 68. P. 36253-36256.

145. Gnerlich M., Ben-Yoav H., Culver J. N., et al. Selective deposition of nanostructured ruthenium oxide using Tobacco mosaic virus for micro-supercapacitors in solid Nafion electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2015. V. 293. P. 649-656.

146. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю як електроду літієвих джерел струму. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т. 6, №1. С. 01017-1–01017-6.

147. Мандзюк В.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І.. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, № 3. С. 647-659.

148. Ostafiychuk B.K., Rachiy B.I., Budzulyak I.I., Berkeshchuk M.V. Obtaining of nanoporous carbon from coconut shell and its properties. *Hydrogen* 

*materials science and chemistry of carbon nanomaterials*: X International conference ICHMS'2007. Sudak, 2007. P. 438-441.

149 Остафійчук Б. К., Будзуляк І.М., Магомета О.Д., та ін. Отримання та електрохімічні властивості пористого вуглецю для електродів суперконденсаторів із шкоролупи фісташок. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем*: XII міжнародна конференція МКФТТПН-XII. Івано-Франківськ, 2009. Т. 2. С. 346-348.

150. Mandzyuk V.I., Lisovskyy R.P., Nagirna N.I. The Effect of Thermal Treatment on Porous Structure of Carbon Materials. *Nanoscience and Nanotechnology Research*. 2013. Vol. 1, № 2. P. 23-26.

151. Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Нагірна Н.І., Рачій Б.І. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методу адсорбції / десорбції азоту. Фізична інженерія поверхні. 2013. Т. 11, № 1. С. 112-121.

152 Молекулярний накопичувач енергії: пат. 45576А Україна:. МКП7 H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00. № 2001010484; заявл. 23.01.2001; опубл. 15.04.2002, Бюл. № 4. 4 с.

153. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Mandzyuk V.I., Lisovskyy R.P. Electrochemical characteristics of capacitor systems, formed on chemical modified carbon basis. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2008. V. 6, № 4. P. 1207-1217.

154. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Shyyko L.O., Lisovsky R.P., Ivanichok N.Ya., Vashchynsky V.M. The impact of the surface morphology on energy characteristics of nanoporous carbon material. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2014. V. 1, № 1. P. 17-25.

155. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Вплив термічної модифікації на розвиток мікропористої структури вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, № 4. С. 881-886.

156. Спосіб отримання нанопористого вуглецю: пат. 68261 Україна: МПК H01G 4/008, H01G 2/00. № и 201108614; заявл. 11.07.2011; опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6. 4 с.

157. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І., Урубков І.В.. Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, № 4. С. 803-808.

158. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва. 1984. 310 с.

159. Balaban O.V., Venhryn B.Ya., Grygorchak I.I., Mudry S.I., Kulyk Yu.O., Rachiy B.I., Lisovskiy R.P. Size Effects at Ultrasonic Treatment of Nanoporous Carbon and Improved Characteristics of Supercapacitors on Its Base. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2014. V. 12, № 2. P. 225-238.

160. Lundquist E., Parker G., Rohm Jr. Engineered carbons for ultracapacitor applications. *Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*: Proceedings of The 14-th International Seminar. Deerfield Beach. Florida (USA). 2004. P. 69-83.

161. Barret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*. 1951. V. 73, № 1. P. 373-380.

162. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Лісовський Р.П. Фрактальна структура пористих вуглецевих матеріалів. *Науковий вісник* Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. 2012. Т. 2, Вип. 1. С. 85-92.

163. Beaucage G. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. *Journal of Applied Crystallography*. 1996. V. 29, № 2. P. 134-140.

164. Hyeon-Lee J., Beaucage G., Prausnits S.E., Vemury S. Fractal analysis of flame-synthesized nanostructured silica and titania powders using small-angle X-ray scattering. *Langmuir*. 1998. V. 14, № 20. P. 5751-5756.

165. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Ч.2. Киев, 2004. 112 с.

166. Гомза Ю.П., ГоловкоЛ.В., Шпак А.П., и др. Изучение структуры нанопористыхуглеродных адсорбентов методом малоуглового рассевания рентгеновских лучей. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2005. Т. 3, № 1. С. 257-275.

167. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І, Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мерена Р.І. Вплив термічної обробки пористого вуглецю на питомі енергоємнісні характеристики літієвих джерел живлення на його основі. Вісник національного університету «Львівська політехніка». Електроніка. 2011. № 708. С. 84-89.

168. Дженкок М., Парфнт Д. Химия поверхностей раздела. Москва, 1984. 269 с.

169. Авгуль Н.Н., Кисел А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. Москва, 1975. 384 с.

170. Дубинин М.М. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Сборник трудов конференции по адсорбции. Москва, 1957. С. 9-33.

171 Лісовський Р.П., Мойсеєнко М.І., Коцюбинський В.О., Рачій Б.І. Отримання нанопористих вуглецевих матеріалів та їх сорбційні властивості. *Нанотехнології у фармації та медицині*: Матеріали II Всеукраїнської науковопрактичної інтернет-конференції з міжнародною участю. Харків, 2018. С. 52-53.

172. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Мерена Р.І. Генезис пористої структури вуглецю із рослинної сировини внаслідок температурної активації. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 434-437.

173. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam, 2006. 542 p.

174. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938. V. 60, № 2. P. 309-319.

175. Неймарк И.Е. Сб. Адсорбция и пористость. Москва, 1976. С. 27-34.

176. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых маетриалов. Новосибирск, 1999. 470 с.

177. Джейкобс П., Томпкинс Ф. Поверхность твердых тел. *Химия твердого состояния*. Москва, 1961. С. 125-166.

178. De Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., et al. Thet-curve of multimolecular N2-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1966. V. 21, № 4. P. 405-414.

179. Lippens B.C. Boer J.H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*. 1965. V. 4, № 3. P. 319-323.

180. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density. Springer. Dordrecht, Netherlands. 2006. 339 p.

181. Standart Test Method for Carbon Black – Total and external surface area by nitrogen adsorption. D-6556-01. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania.

182 Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей. *Доклады АН СССР*. 1947. Т. 55, № 4. С. 331-334.

183 Horvath G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1983. V. 16, № 5. P. 470-475.

184. Saito A., Foley H.C. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in microrpores. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 1991.
V. 37, № 3. P. 429-436.

185. Kurosaki F., Koyanaka H., Tsujimoto M., Imamura Y. Shape-controlled multi-porous carbon with hierarchial micro-meso-macro pores synthesized by flash heating of wood biomass. *Carbon.* 2008. V. 46, № 6. P. 850-856.

186. Кнерельман Е.И., Зверева Г.И., Кислов М.Б., и др. Характеризация продуктов на основе однослойных углеродных нанотрубок методом адсорбции азота. *Российские нанотехнологии*. 2010. Т. 5, № 11. С. 80-87.

187. Бован Л.А., Цыба Н.Н., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Влияние гидроксида калия на пористую систему твердых продуктов термолиза бурого угля. *Хімія і хімічна технологія*. Донецьк, 2009. Вип. 152. С. 99-105.

188. Rodrigues-Reinoso F. An overview of methods for the characterization of activated carbons. *Pure and Applied Chemistry*. 1989. V. 81. № 11. P. 1859-1866.

189. Evans R., Marconi U.M.B., Tarazon P. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1986. V. 82, № 10. P. 1763-1787.

190. Rachiy B.I., Revo S.L., Budzulyak I.M., Musiy R.Y., Lisovsky R.P. Electrode Material for Supercapacitors Based on Thermally Exfoliated Graphite. *Physics And Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials XVII International Conference. May 20-25, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2019. P. 220.

191. Мерена Р.И., Мокляк В.В., Лисовский Р.П., Рачий Б.И. Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования структурных особенностей и физических свойств нанопористого углерода. *Мессбауэровская спектроскопия и ее применение*: XI Международная конференция. Екатеринбург. 2009. С. 62.

192. Нефедов В.И., Хахин В.И., Битюков В.К., и др. Метрология и радиоизмерения: учебник для вузов. Москва, 2003. 526 с.

193. Endo M., Kim Y.J., Takeda T., et al. Poly(vinylidene chloride)-based carbon as an electrode material for high power capacitors with an aqueous electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001. V. 148, № 10. P. A1135-A1140.

194. Rachiy B.I., Mandzyuk V.I., Lisovskiy R.P., Merena R.I. The dependence of carbon material resistance on thermal treatment regimes. *Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials*: 8-th international conference. Ivano-Frankivsk. 2010. P. 142-143.

195. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Гасюк І.М., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Яремій І.П. Структура та електрохімічні властивості літій-марганцевої шпінелі Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0<x<0,5). *Фізична інженерія поверхні*. 2012. Т. 10, № 1. С. 72-77.

196. Бойчук Т.Я., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Електрохімічні властивості гібридних суперконденсаторів, сформованих на основі нанорозмірної шпінелі LiMn<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>. *Журнал нано-та електронної фізики*. 2015. Т. 7, № 1. С. 01019-1–01019-4.

197. Budzyulyak I.M., Ivanichok N.J., Lisovskiy R.P. et. al. The application of porous carbon material in hybrid capacitor system. *Physic and chemistry of nanostructures and on nanobiotechnology*: Ukrainian-German symposium. Beregove the Crimea, 2010. P. 38.

198. Будзуляк І.М., Вишиванюк М.В., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я., Кузишин М.М., Мандзюк В.І., Мерена Р.І., Лісовський Р.П., Гамарник А.М. Вплив структурних характеристик нанопористого вуглецевого матеріалу на електрохімічні властивості конденсаторних систем типу C/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/C. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 4. С. 944-948.

199. Остафійчук Б.К., Вишиванюк М.В., Іванічок Н.Я., Рачій Б.І., Будзуляк І.М., Лісовський Р.П. Поведінка пористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 1. С. 166-170.

200. Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Іванічок Н.Я., та ін. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах. *Фізика, Електроніка, Електротехніка ФЕЕ:2015*: Науково-технічна конференція. Суми, 2015. С. 95. 201. Ghodbane O., Pascal J.L., Favier F. Microstructural effects on chargestorage properties in MnO<sub>2</sub>-based electrochemical supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2009. V. 1, № 5. P. 1130-1139.

202. Тарасевич М.Р., Сереженко Е.Д., Дрибинский А.В., Шулепов С.В. Потенциодинамические исследования на углеродных образцах с разной температурой обрабтки. Электрохимия. 1986. Т. 22, № 2. С. 188-192.

203. Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Іванічок Н.Я. Питомі характеристики суперконденсаторів, сформованих на основі високопористого вуглецю, з використанням водних розчинів сульфатів Li, Na i K. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника*. Фізика. Функціональні матеріали. 2014. № 3. С. 43-50.

204. Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Рачій Б.І., Ващинський В.М., Лісовський Р.П. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у К<sup>+</sup>-вмісних водних електролітах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 2. С. 341-347.

205. Мерена Р.І., Будзуляк І.М., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я. Вплив виду електроліту на питому ємність електрохімічних конденсаторів. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. Т. 12, № 1. С. 236-244.

206. Горлов В.А., Погортина Л.А., Шилекова С.Е., Федосеев С.Д. Применение потенциодинамических кривих для оценки окислительновосстановительных свойств поверхности углеродных адсорбентов. *Известие АН СССР серия химическая*. 1990. № 3. С. 713-720.

207. Mosqueda H.A., Crosnier O., Athouël L., et al. Electrolytes for hybrid carbon–MnO<sub>2</sub> electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55, № 25. P. 7479-7483.

208. Li W. McKinnon W.R., Dahn J.R. Lithium Intercalation from Aqueous Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*. 1994. V. 141, № 9. P. 2310-2316.

209. Kurzweil P. AC Impedance Spectroscopy – a powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources. *Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*: Proceedings The 12-th International Seminar. Deerfield Beach. Florida (USA). 2004. V. 14. P. 18-32.

210. Рачій Б.І., Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ващинський В.М., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Вплив термохімічної обробки вуглецевих матеріалів на їх електрохімічні властивості. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т.6, №4. С. 04031-1–04031-6.

211. Рачій Б.І., Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ващинський В.М., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Вплив термохімічної обробки вуглецевих матеріалів на їх електрохімічні властивості. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т.6, №4. С. 04031-1–04031-6.

212. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Lisovsky R.P., Mandzyuk V.I., Kolkovsky P.I., Merena R.I., Berkeshchuk M.V., Golovko L.V. Electrochemical Properties of the Nanoporous Carbon/Aprotic Electrolyte System. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9, № 5. P. 05001-1-05001-5.

213. Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Kuzyshyn M.M., Lisovsky R.P., Vashchynsky V.M. Adsorption Properties of Carbon Activated with Orthophosphoric Acid. *Modern Problems of Surface Chemistry*: International Conference. Kyiv, Ukraine, 2014. P. 161.

214. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, отриманих на основі лактози. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8, № 4. С. 04006-1–04006-7.

215. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Kachmar A.I., Tadeush O.H., Rachiy B.I., Lisovsky R.P., Merena R.I. and Berkeshchuk M.V. Effect of Thermochemical Modification of Activated Carbon Materials on Specific Capacity of Electrochemical Capacitors. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2018. V. 16, № 2. P. 0303-0312. 216. Григорчак I.I., Борисюк А.К., Швець Р.Я., Іващишин Ф.О., Покладок Н.Т., Балук В.І., Кулик Ю.О., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Семенцов Ю.І. Супрамолекулярний дизайн карбонових структур для молекулярних накопичувачів енергії. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 3. С. 412-427.

217. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Vashchynsky V.M., Mandzyuk V.I., Lisovsky R.P., Shyyko L.O. Thermochemically activated carbon as an electrode material for supercapacitors. *Nanoscale Research Letters*. 2015. V. 10. P. 1-8.

218. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Кузишин М.М., Рачій Б.І., Заторський Р.А., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів суперконденсаторів. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2013. Т. 5, № 3. С. 3049-3049.

219. Ostafiychuk B.K., Lisovskiy R.P., Al-Saedi Abdul Halek Zamil, et al. Effect of Orthophosphoric Acid on Morphology of Nanoporous Carbon Materials. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, № 3, P. 03036-1 - 03036-6.

220. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Mykyteychuk P.M., Rachiy B.I., Kuzyshyn M.M., Lisovski R.P. Specific energy characteristics of carbon activated by orthophosphoric acid. *Physics And Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials XIV International Conference. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. P. 572.

221. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І., Кузишин М.М. Пориста структура вуглецю, активованого калій гідроксидом. *Хімія, фізика та технологія поверхні*: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю. Київ, Україна, 2013. С. 135.

222. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Мерена Р.І. Пориста структура активованого вуглецю рослинного походження. *Хімія, фізика та технологія поверхні*: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю. Київ, Україна, 2012. С. 92-93.

223. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации. Москва, 2002. 344 с.

224. Funahashi K. On the Approximate Realization of Continuous Mappings by Neural Networks. *Neural Networks*. 1989. V. 2, № 3. P. 183-192.

225. Колмогоров А.Н. О представлении непрерывных функций нескольких переменных в виде суперпозиции непрерывных функций одного переменного. Докл. АН СССР. 1957. Т. 114, № 5. С. 953-956.

226. Lisovskyi R.P., Poplavskyi I.O., Rachii B.I. Lyubun Z.M. Modeling of carbon materials porous structure formation. *Electronics and information tehnologies*: X-th International scientific and practical conference Elite 2018. Lviv, Ukraine, 2018. P. B70-B72.

227 Endo M., Takeda T., Kim Y.J., et. al. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced carbons. *Carbon science*. 2001. V. 1, № 3-4. P. 117-128.

228. Мерена Р.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Залежність питомої ємності електрохімічних конденсаторів від типу електроліту. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем*: Матеріали XII Міжнародної конференції. Івано-Франківськ, 2009. Т. 1 С. 420-422.

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

230 Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы. Электрохимия. 2002. Т. 38, № 9. С. 1043-1048.

231. Viswanathan B., Indra Neel P., Varadarajan T. Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials. *Chennai: National Centre for Catalysis Research Indian Institute of Technology Madras*. 2009.

232. Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. "Inner" and "outer" active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochimica Acta*. 1990. V. 35, № 1. P. 263-267.

233. Rachiy B.I., Budzulyak I.M., Vashchynsky V.M., Shyyko L.O., Lisovsky R.P., Ivanichok N.J. Chemically activated carbon as electrode for

supercapacitor. The International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations and International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2014). Yaremche-Lviv, Ukraine, 2014. P. 251.

234. Коровин Н.В. Электрохимическая интеркаляция. Структура интеркалируемых материалов и ее изменение. Электрохимия. 1998. Т. 34, № 7. С. 741-747.

235. Таланов В.М., Ерейская Г.П., Федий В.С., Бергер Г.А. Фазовые переходы и процессы обратимой интеркаляции лития в марганцевой шпинели. *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики*: Материалы VI Международной конференции. Саратов, 2005. С. 375-379.

236. Глоба Н.І., Присяжний В.Д., Потапенко О.В., Андрійко О.О. Електрохімічні властивості літій-марганцевих шпінелем залежно від складу вихідних компонентів при синтезі. *Доповіді НАН України*. 2008. № 7. С. 124-129.

237. Abico H., Hibino M., Kudo T. Temperature dependence of the potentialcomposition profiles of  $\text{Li}_x \text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel. *Electrochem. and Solid-State Letters*. 1998. V. 1, No 3. P. 114-116.

238. Качибая Э.И., Имнадзе Р.А., и др. Катодные материалы для Liионных аккумуляторов на основе шпинелей типа  $Li_x Mn_{2-y} Me_y O_4$ . Синтез, фазовый состав и структурные характеристики  $Li_x Mn_{2-y} Cr_y O_4$ , 1.0≤x≤1.2, 0≤y≤0.5. Электрохимия. 2006. Т. 42, № 11. С. 1365-1375.

239. Park S., Okada S., Yamaki J. Symmetric cell with LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for aqueous lithium-ion battery. *Journal of Novel Carbon Resource Sciences*. 2011. V. 3. P. 27-31.

240. Li W., Dahn J.R., Wainwright D.S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. *Science*. 1994. V. 264, № 5162. P. 1115-1118.

241. Li W., Dahn J.R. Lithium-ion cells with aqueous electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995. V. 142, № 6. P. 1742-1746.

242. Чуриков А.В., Качибая Э.И., Сычева В.О., и др.Электрохимические свойства шпинелей LiMn<sub>2-у</sub>MeyO<sub>4</sub> (Me = Cr, Co, Ni) как катодных материалов для литий-ионного акумулятора. Электрохимия. 2009. Т. 45, № 2. С. 185-192.

243. Gummow R.J., De Kock A., Thackeray M.M. Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/ lithium-manganese oxide (spinel) cells. *Solid State Ionics*. 1994. V. 69, № 1. P. 59-67.

<sup>244</sup> Иваничок Н.Я., Остафийчук Б.К., Будзуляк И.М., Лисовский Р.П. Идеально поляризуемый электрод для гибридных суперконденсаторов. *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества*: III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы. Москва, 2012. С. 258-259.

245. Рабин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. Ленинград, 1968. 384 с.

246. Hamdeh H.H., Ho J.C., Oliver S.A., et. al. Ferrimagnetic zinc ferrite fine powders. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1995. V. 31. P. 3808-3810.

247. Руководство по рентгеновскому исследованию минераллов. Под ред. Франк-Каменецкого В.А. Ленинград, 1975. 399 с.

248. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter*. 2001. V. 26. P. 12-19.

249. Rodriguez-Carvajal J. Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. *Powder diffraction of the XV congress of the IUCr*: Abstracts of the satellite meeting. Toulouse, France. 1990. P. 127.

250. Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Applied Crystallography*. 1987. V. 20, № 2. P. 79-83.

251. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. Москва, 1991. 331 с.

252. Гасюк И.М., Грабко Т.В., Грушевский Т.Б. Импедансная спектроскопия шпинелей состава Li<sub>0,5+0,5x</sub>Fe<sub>2,5-1,5x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0,1≤x≤1,67).

Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы XI Междунар. конф. Новочеркасск, 2010. С. 27-31.

253. Arillo M.A., Lopez M.L., Perez-Cappe E. Crystal structure and electrical properties of LiFeTiO<sub>4</sub> spinel. *Solid State Ionics*. 1998. V. 107, № 3. P. 307-312.

254. Кацнельсон Э.З. Структура и свойства ферритов. Минск, 1974. 196 с.

255. Mazen S.A., Zaki H.M. AC conductivity of Li-Ge ferrite. Journal of Physics D: Applied Physics. 1995. V. 28, № 4. P. 609-613.

256. Mansour S.F. Frequency and composition dependence on the dielectric properties for Mg-Zn ferrite. *Egyptian Journal of Solids*. 2005. V. 28, № 2. P. 263-273.

257 Mazen S.A., Metawe F., Mansour S.F. IR absorption and dielectric properties of Li-Ti ferrite. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1997. V. 30, № 12. P. 1799-1808.

258. Wang G.X., Zhong S., Bradhurst D.H., et al. Secondary aqueous lithiumion batteries with spinel anodes and cathodes. *Journal of Power Sources*. 1998. V. 74, № 2. P. 198-201.

259. Park S.-I., Okada S., Yamaki J.-I. Symmetric cell with LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for aqueous lithium-ion battery. *Journal of Novel Carbon Resource Sciences*. 2011. V. 3. P. 27-31.

260. Guyomard D., Tarascon J.M. Li metal-free rechargeable  $LiMn_2O_4$ /carbon cells: their understanding and optimization. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992. V. 139, No 4. P. 937-948.

261. Nupur Nikkan Sinha1., Ragupathy P., Vasan H.N., Munichandraiah1 N. Electrochemical characterization of submicron size particles of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in aqueous electrolytes. *International Journal of Tlectrochemical Science*. 2008. V. 3. № 6. P. 691-710. 262. Nakayama N., Nozawa T., Iriyama Y., et. al. Interfacial lithium-ion transfer at the  $LiMn_2O_4$  thin film electrode/aqueous solution interface. *Journal of Power Sources*. 2007. V. 174. No 2. P. 695-700.

263. Wende C., Olimov Kh., Modrow H., et al. Cation distribution, structure and magnetic properties of lithium manganese iron oxide spinel solid solutions. *Materials Research Bulletin*. 2006. V. 41, № 8. P. 1530-1542.

264. Mateyshina Y., Lafont U., Uvarov N.F., Kelde E.M. Physical and electrochemical properties of iron-doped lithium–manganese-spinels prepared by different methods. *Solid State Ionics*. 2008. V. 179, № 1-6. P. 192-196.

265. Liu H., Tian R., Jianga Yi, et al. On the drastically improved performance of Fe - doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by a facile solution - gelation route. *Electrochimica Acta*. 2015. V. 180. P. 138-146.

266. Grygar T., Bezdicka P., Vorm P., et al. Spinel Solid Solutions in the Li-Fe-Mn-O System. *Journal of Solid State Chemistry*. 2001. V. 161, № 1. P. 152-160.

267. Molenda M., Dziembaj R., Majda D., Dudek M. Synthesis and characterisation of sulphided lithium manganese spinels  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$  prepared by sol–gel method. *Solid State Ionics*. 2005. V. 176, No 19-22. P. 1705-1709.

268. Yi T., Dai C., Gao K., Hu X.S. Effects of synthetic parameters on structure and electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide by citric acid-assisted sol–gel method. *Solid State Ionics*. 2006. V. 425, № 1-2. P. 343-347.

269 Sarac E., Unal U. Electrochemical-hydrothermal synthesis of manganese oxide films as electrodes for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 2015.
V. 178, № 1. P. 199-208.

270. Köseoğlu Y. Structural, magnetic, electrical and dielectric properties of Mn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoferrites prepared by PEG assisted hydrothermal method Ceramics International. 2013. V. 39, № 1. P. 4221-4230.

271. Lee J.-W., Kim J.-Ii, Roh K., et al. Electrochemical performances of Li– Mn spinel synthesized from nanosized chemical manganese dioxideю *Solid State Sciences*. 2009. V. 12, № 9. P. 1687-1691. 272. Kotsyubynsky V.O., Ostafiychuk B.K., Lisovsky R.P., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., Hryhoruk I.I., Al-Saedi Abdul Halek Zamil. Plate-Like LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles: Synthesis, Structure, Electrochemistry. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. V. 15, № 4. P. 675-686.

273. Kotsyubynsky V., Al-Saedi Abdul Halek Zamil, Moklyak V., Lisovsky R. The Influence of Hydrothermal Synthesis Conditions on the Properties of LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles. *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2014*. Lviv, Ukraine, 2014. P. 100-101.

274. Shyyko L.O., Kotsyubynsky V.O., Budzulyak I.M., Rawski M., Kulyk Y.O., Lisovsky R.P. Synthesis and double-hierarchical structure of MoS<sub>2</sub>/C nanospheres. *Physica Status Solidi A*. 2015. V. 212, I. 10. P. 2309-2314.

275. Xiao J., Nie X., Sun S., X. Song, et al. Lithium ion adsorption–desorption properties on spinel Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and pH-dependent ion-exchange model. *Advanced Powder Technology*. 2015. V. 26, № 2. P. 589-594.

276. Liu H., Zhu G., Zhang Li, et al. Controllable synthesis of spinel lithium nickel manganese oxide cathode material with enhanced electrochemical performances through a modified oxalate co-precipitation method. *Journal of Power Sources*. 2015. V. 274. P. 1180-1187.

277. Топор Н.Д., Мельчакова Л.В. Термический аналыз минералов и неорганических соединений. Москва, 1987. С. 190.

278. Kumar J., Mariappan C., Kumar V., et al. Study of spinel-type  $ZnNi_xCo_{2-x}O_4$  nano-particles, synthesised by thermal decomposition of ternary metal nitrate solutions. *Materials Research Bulletin*. 2016. V. 83. P. 632-639.

279. Tsumura T., Tsumori K., Shimizu G., Toyoda M. Electrochemical properties of spinel-type manganese oxide/porous carbon nanocomposite powders in 1 M KOH aqueous solution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2012. V. 73, № 2. P. 237-244.

280. Wolska E., Piszora E., Stempin P., Catlow K. X-ray powder diffraction study of cation distribution and the (Fd3-m)- P4132 symmetry reduction in (Li<sub>0.5</sub>

Fe<sub>2.5</sub> O<sub>4</sub>)-(Li Mn<sub>2</sub> O<sub>4</sub>) spinel solid solutions. *Journal of Alloys Compd.* 1999. V. 286. P. 203-207.

281 Wende C., Olimov Kh., Modrow H. et al. Cation distribution, structure and magnetic properties of lithium manganese iron oxide spinel solid solutions. *Materials Research Bulletin*. 2006. Vol. 41. P. 1530-1542.

282. Wolska E., Schwertmann U. Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 1989. V. 189. P. 223-237.

283. Dachs H. Die Kristallstruktur des Bixbyits (Fe,Mn)<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. 1956. V. 107. P. 370-395.

284. Samy R. Temperature, Frequency and Composition Dependence of Dielectric Properties of Nb Substituted Li-ferrites. *Egypt. J. Solids.* 2006. V. 29, № 1. P. 131-140.

285. Eftekhari A. Electrochemical performance and cyclability of  $LiFe_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  as a 5 V cathode material for lithium batteries. *J.of Power Sources*. 2003. V. 124. P. 182-190.

286. Будзуляк І.М., Лісовський Р.П., Іванічок Н.Я.. Фізико-хімічні принципи формування та основи функціонування гібридних електрохімічних конденсаторів. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали. 2011. № 1. С. 63-71.

287. Остафійчук Б.К., Лісовський Р.П., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я., Мандзюк В.І. Електрохімічна поведінка системи нанопористий вуглець / шпінель. *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013*: IV Международная научная конференция. Киев, Украина, 2013. С. 337.

288. Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І.. Гібридні системи на основі літій-марганцевої шпінелі і пористого вуглецевого

матеріалу. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. 2012. Випуск XIV. С. 83-91.

289. Ivanichok N.Y., Budzulyak I.M., Lisovskyy R.P., Yaremiy I.P. The effect of electrode material phase composition on specific energy characteristics of hybrid capacitors. *Physics And Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials XIII International Conference. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011. P. 250.

290. Остафийчук Б.К, Будзуляк И.М., Иваничок Н.Я., Лисовский Р.П., Морушко О.В., Рачий Б.И. Гибридный суперконденсатор системы нанопористый углерод/металлоксидная шпинель. *Наноструктурные материалы*: Тезисы II Международной научной конференции Беларусь-Россия-Украина НАНО-2010. Киев. 2010. С. 491.

291. Xia Y.Y., Yoshio M. An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Sfructure Li-Mn-O Compounds. *Journal of The Electrochemical Society*. 1996. V. 143, № 3. P. 825-833.

292. Liu P., Haoqing Wu. Diffusion of lithium in carbon. *Solid State Ionics*. 1996. V. 92, № 1-2. P. 91-97.

293. Pajkossy T., Nyikos L. Diffusion to fractal surfaces - II. Verification of theory. *Electrochimica Acta*. 1989. V. 34, № 2. P. 171-179.

294. Иваничок Н.Я., Мерена Р.И., Лисовский Р.П., И др. Электрохимические свойства гибридной системы литий-марганцевая шпинель/органический электролит/углерод. Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы XII Международной конференции. Краснодар, 2012. С. 16-18.

295. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Григорчак І.І., та ін. Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення електричної енергії. Івано-Франківськ, 2007. 200 с.

296. Lisovsky R., Ostafiychuk B., Budzulyak I., Kotsyubynsky V., Boychuk A. and Rachiy B. Nanostructured Iron-Substituted Lithium-Manganese Spinel as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Capacitor. *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 133. P. 876-878. 297. Lisovsky R., Ostafiychuk B., Budzulyak I., Boychuk A., Rachiy B., Kotsyubynsky V. The electrode material for hybrid supercapacitor based on the nanostructured iron-substituted lithium-manganese spinel. *Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2017*: International Conference. Lviv, Ukraine, 2017. P. 98.

298. Бойчук А.М., Гасюк І.М., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П., Бойчук Т.Я., Сулим П.О. Дифузійні процеси в твердофазних системах на основі шпінельних залізовмісних йонпровідних матриць. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2017. Т. 15, № 3. С. 477-486.

## **ДОДАТКИ**

## Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Ostafiychuk B.K., Lisovskiy R.P., Al-Saedi Abdul Halek Zamil, Rachiy B.I., Kotsyubynsky V.O., Kolkovsky P.I., Merena R.I., Hrubiak A.B. Effect of Orthophosphoric Acid on Morphology of Nanoporous Carbon Materials. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, № 3, P. 03036-1 - 03036-6.

2. Lisovsky R., Ostafiychuk B., Budzulyak I., Kotsyubynsky V., Boychuk A. and Rachiy B. Nanostructured Iron-Substituted Lithium-Manganese Spinel as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Capacitor. *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 133. P. 876-878.

3. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Kachmar A.I., Tadeush O.H., Rachiy B.I., Lisovsky R.P., Merena R.I. and Berkeshchuk M.V. Effect of Thermochemical Modification of Activated Carbon Materials on Specific Capacity of Electrochemical Capacitors. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2018. V. 16, № 2. P. 0303-0312.

4. Kotsyubynsky V.O., Ostafiychuk B.K., Lisovsky R.P., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., Hryhoruk I.I., Al-Saedi Abdul Halek Zamil. Plate-Like LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles: Synthesis, Structure, Electrochemistry. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. V. 15, № 4. P. 675-686.

5. Бойчук А.М., Гасюк І.М., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П., Бойчук Т.Я., Сулим П.О. Дифузійні процеси в твердофазних системах на основі шпінельних залізовмісних йонпровідних матриць. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2017. Т. 15, № 3. С. 477-486.

6. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Lisovsky R.P., Mandzyuk V.I., Kolkovsky P.I., Merena R.I., Berkeshchuk M.V., Golovko L.V. Electrochemical Properties of the Nanoporous Carbon/Aprotic Electrolyte System. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2017. V. 9, № 5. P. 05001-1-05001-5.

7. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, отриманих на основі лактози. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8, № 4. С. 04006-1–04006-7.

8. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Vashchynsky V.M., Mandzyuk V.I., Lisovsky R.P., Shyyko L.O. Thermochemically activated carbon as an electrode material for supercapacitors. *Nanoscale Research Letters*. 2015. V. 10:65.

9. Shyyko L.O., Kotsyubynsky V.O., Budzulyak I.M., Rawski M., Kulyk Y.O., Lisovsky R.P. Synthesis and double-hierarchical structure of MoS<sub>2</sub>/C nanospheres. *Physica Status Solidi A*. 2015. V. 212, I. 10. P. 2309–2314.

10. Рачій Б.І., Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ващинський В.М., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Вплив термохімічної обробки вуглецевих матеріалів на їх електрохімічні властивості. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т.6, №4. С. 04031-1–04031-6.

11. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю як електроду літієвих джерел струму. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т. 6, №1. С. 01017-1–01017-6.

12. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Кузишин М.М., Рачій Б.І., Заторський Р.А., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів суперконденсаторів. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2013. Т. 5, № 3. С. 3049-3049.

13. Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Рачій Б.І., Ващинський В.М., Лісовський Р.П. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у К<sup>+</sup>-вмісних водних електролітах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 2. С. 341-347.

14. Бойчук Т.Я., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Електрохімічні властивості гібридних суперконденсаторів, сформованих на основі нанорозмірної шпінелі LiMn<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7, № 1. С. 01019-1–01019-4.

15. Рачій Б.І., Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ващинський В.М., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Вплив термохімічної обробки вуглецевих матеріалів на їх електрохімічні властивості. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т.6, №4. С. 04031-1–04031-6.

16. Григорчак І.І., Борисюк А.К., Швець Р.Я., Іващишин Ф.О., Покладок Н.Т., Балук В.І., Кулик Ю.О., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Семенцов Ю.І. Супрамолекулярний дизайн карбонових структур для молекулярних накопичувачів енергії. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 3. С. 412-427.

17. Balaban O.V., Venhryn B.Ya., Grygorchak I.I., Mudry S.I., Kulyk Yu.O., Rachiy B.I., Lisovskiy R.P. Size Effects at Ultrasonic Treatment of Nanoporous Carbon and Improved Characteristics of Supercapacitors on Its Base. *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*. 2014. V. 12, № 2. P. 225-238.

18. Mandzyuk V.I., Lisovskyy R.P., Nagirna N.I. The Effect of Thermal Treatment on Porous Structure of Carbon Materials. *Nanoscience and Nanotechnology Research*. 2013. Vol. 1, No. 2. P. 23-26.

19. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Вплив термічної модифікації на розвиток мікропористої структури вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, № 4. С. 881-886.

20. Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Нагірна Н.І., Рачій Б.І. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методу адсорбції / десорбції азоту. Фізична інженерія поверхні. 2013. Т. 11, № 1. С. 112-121.

21. Остафійчук Б.К., Вишиванюк М.В., Іванічок Н.Я., Рачій Б.І., Будзуляк І.М., Лісовський Р.П. Поведінка пористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 1. С. 236-243.
22. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Гасюк І.М., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Яремій І.П. Структура та електрохімічні властивості літій-марганцевої шпінелі Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0<x<0,5). *Фізична інженерія поверхні*. 2012. Т. 10, № 1. С. 4-9.

23. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Мерена Р.І.. Генезис пористої структури вуглецю із рослинної сировини внаслідок температурної активації. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 434-437.

24. Будзуляк І.М., Вишиванюк М.В., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я., Кузишин М.М., Мандзюк В.І., Мерена Р.І., Лісовський Р.П., Гамарник А.М. Вплив структурних характеристик нанопористого вуглецевого матеріалу на електрохімічні властивості конденсаторних систем типу C/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/C. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. Т. 12, № 4. С. 944-948.

25. Мерена Р.І., Будзуляк І.М., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я. Вплив виду електроліту на питому ємність електрохімічних конденсаторів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 1. С. 236-244.

26. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І., Урубков І.В.. Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, № 4. С. 803-808.

27. Мандзюк В.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І.. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, № 3. С. 647-659.

28. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Mandzyuk V.I., Lisovskyy R.P. Electrochemical characteristics of capacitor systems, formed on chemical modified carbon basis. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2008. V. 6, № 4. P. 1207-1217.

## Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

29. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Shyyko L.O., Lisovsky R.P., Ivanichok N.Ya., Vashchynsky V.M. The impact of the surface morphology on energy characteristics of nanoporous carbon material. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2014. V. 1, № 1. P. 17-25.

30. Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Іванічок Н.Я. Питомі характеристики суперконденсаторів, сформованих на основі високопористого вуглецю, з використанням водних розчинів сульфатів Li, Na і K. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали. 2014. № 3. С. 43-50.

31. Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І.. Гібридні системи на основі літій-марганцевої шпінелі і пористого вуглецевого матеріалу. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. 2012. Випуск XIV. С. 83-91.

32. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Лісовський Р.П. Фрактальна структура пористих вуглецевих матеріалів. *Науковий вісник* Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. 2012. Т. 2, Вип. 1. С. 85-92.

33. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І, Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мерена Р.І. Вплив термічної обробки пористого вуглецю на питомі енергоємнісні характеристики літієвих джерел живлення на його основі. *Вісник національного університету «Львівська політехніка»*. *Електроніка*. 2011. № 708. С. 84-89.

34. Будзуляк І.М., Лісовський Р.П., Іванічок Н.Я.. Фізико-хімічні принципи формування та основи функціонування гібридних електрохімічних конденсаторів. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали. 2011. № 1. С. 63-71.

35. Будзуляк І.М., Магомета О.Д., Соловко Я.Т., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І. Пат. № 68261 (Україна), МПК (2012.01), С01В 31/00. Спосіб отримання нанопористого вуглецю; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.

36. Rachiy B.I., Revo S.L., Budzulyak I.M., Musiy R.Y., Lisovsky R.P. Electrode Material for Supercapacitors Based on Thermally Exfoliated Graphite. *"Physics And Technology of Thin Films and Nanosystems"*: Materials XVII International Conference. May 20-25, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2019. P. 220.

37. Lisovskyi R.P., Poplavskyi I.O., Rachii B.I. Lyubun Z.M. Modeling of carbon materials porous structure formation. *"Electronics and information tehnologies: Elite 2018"*: X-th International scientific and practical conference. Lviv, Ukraine, 2018. P. B70-B72.

38. Лісовський Р.П., Мойсеєнко М.І., Коцюбинський В.О., Рачій Б.І. Отримання нанопористих вуглецевих матеріалів та їх сорбційні властивості. *"Нанотехнології у фармації та медицині"*: Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції з міжнародною участю. 19-20 квітня, Харків, Україна, 2018. С. 52-53.

39. Lisovsky R., Ostafiychuk B., Budzulyak I., Boychuk A., Rachiy B., Kotsyubynsky V. The electrode material for hybrid supercapacitor based on the nanostructured iron-substituted lithium-manganese spinel. "Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2017": Науково-технічна конференція. May 29 – June 2, Lviv, Ukraine, 2017. Р. 98.

40. Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Іванічок Н.Я., Ващинський В.М., Бойчук Т.Я. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах. "Фізика, Електроніка, Електротика": Науковотехнічна конференція. 20-25 квітня, Суми. 2015. С. 95.

41. Kotsyubynsky V., Al-Saedi Abdul Halek Zamil, Moklyak V., Lisovsky R. The Influence of Hydrothermal Synthesis Conditions on the Properties of LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles. "Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2014": International Conference. May 26-30, Lviv, Ukraine, 2014. P. 100-101.

42. Rachiy B.I., Budzulyak I.M., Vashchynsky V.M., Shyyko L.O., Lisovsky R.P., Ivanichok N.J. Chemically activated carbon as electrode for

supercapacitor. *The International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations and International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"* (NANO-2014). 23-30 August, Yaremche-Lviv, Ukraine, 2014. P. 251.

43. Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Kuzyshyn M.M., Lisovsky R.P., Vashchynsky V.M. Adsorption Properties of Carbon Activated with Orthophosphoric Acid. *International Conference Modern Problems of Surface Chemistry*. May 20-21, Kyiv, Ukraine, 2014. P. 161.

44. Остафійчук Б.К., Лісовський Р.П., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я., Мандзюк В.І. Електрохімічна поведінка системи нанопористий вуглець / шпінель. *"Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013"*: IV Международная научная конференция. 19-22 ноября, Киев, Украина, 2013. С. 337.

45. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Mykyteychuk P.M., Rachiy B.I., Kuzyshyn M.M., Lisovski R.P. Specific energy characteristics of carbon activated by orthophosphoric acid. "*Physics And Technology of Thin Films and Nanosystems*": Materials XIV International Conference. May 20-25, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. P. 572.

46. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І., Кузишин М.М. Пориста структура вуглецю, активованого калій гідроксидом. *"Хімія, фізика та технологія поверхні"*: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю. 15-17 травня, Київ, Україна, 2013. С. 135.

47. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Мерена Р.І. Пориста структура активованого вуглецю рослинного походження. *"Хімія, фізика та технологія поверхні"*: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю. 15-17 травня, Київ, Україна, 2012. С. 92-93.

48. Иваничок Н.Я., Остафийчук Б.К., Будзуляк И.М., Лисовский Р.П. Идеально поляризуемый электрод для гибридных суперконденсаторов. "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества": Ш Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы. 29 мая – 1 июня, Москва. 2012. С. 258-259.

49. Иваничок Н.Я, Мерена Р.И., Лисовский Р.П., Рачий Б.И., Мандзюк В.И. Электрохимические свойства гибридной системы литиймарганцевая шпинель / органический электролит / углерод. "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах": Материалы XII международной конференции. 1-6 октября, Краснодар. 2012. С. 16-18.

50. Ivanichok N.Y., Budzulyak I.M., Lisovskyy R.P., Yaremiy I.P. The effect of electrode material phase composition on specific energy characteristics of hybrid capacitors. *"Physics And Technology of Thin Films and Nanosystems"*: Materials XIII International Conference. May 16-21, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011. P. 250.

51. Budzulyak I.M., Ivanichok N.Y., Lisovsky R.P., Mandzyuk V.I., Merena R.I., Rachiy B.I. The application of porous carbon material in hybrid

capacitor systems. Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistri of Nanostrutures and on Nanobiotechnology. Beregove, the Crimea, Ukraine. 2010. P. 38.

52. Остафийчук Б.К, Будзуляк И.М., Иваничок Н.Я., Лисовский Р.П., Морушко О.В., Рачий Б.И. Гибридный суперконденсатор системы нанопористый углерод/металлоксидная шпинель. *Тезисы II Международной научной конференции "Наноструктурные материалы"*. 2010: Беларусь-Россия-Украина НАНО-2010: 19-22 октября, Киев. 2010. С. 491.

53. Rachiy B.I., Mandzyuk V.I., Lisovskiy R.P., Merena R.I. The dependence of carbon material resistance on thermal treatment regimes. *Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials*. 8-th international conference. Ivano-Frankivsk. 2010. P. 142-143.

54. Мерена Р.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Залежність питомої ємності електрохімічних конденсаторів від типу електроліту. *«Фізика і технологія тонких плівок та наносистем"*: Матеріали XII Міжнародної конференції. Івано-Франківськ. 2009. Т. 1 С. 420-422.

55. Мерена Р.И., Мокляк В.В., Лисовский Р.П., Рачий Б.И. Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования структурных особенностей физических свойств нанопористого углерода. "Мессбауэровская И применение": Материалы Международной спектроскопия u ee XI конференции. Екатеринбург. 2009. С.62.

## Відомості про апробацію результатів дисертації

- ✓ International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering: OMEE (Lviv, Ukraine, 2014, 2017);
- ✓ XI Международної конференции "Мессбауэровская спектроскопия и ее применение" (Екатеринбург, Россия, 2009.);
- ✓ XII XIV, XVII Міжнародних конференціях "Фізики і технології тонких плівок та наносистем" (Івано-Франківськ, Україна, 2009, 2011, 2013, 2019);
- ✓ 8-th international conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2010);
- ✓ Ukrainian-German Symposiums on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Beregove, the Crimea, Ukraine, 2010);
- ✓ II Международной научной конференции "Наноструктурные материалы": Беларусь-Россия-Украина: НАНО-2010 (Киев, Украина, 2010);
- ✓ Ш Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Москва, Россия, 2012);
- ✓ XII Международной конференции "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Краснодар, Россия, 2012);
- Всеукраїнській конференції з міжнародною участю "Хімія, фізика та технологія поверхні" (Київ, Україна, 2012, 2013);
- ✓ IV Международной научной конференции "Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013" (Киев, Украина, 2013);
- ✓ International Conference "Modern Problems of Surface Chemistry" (Kyiv, Ukraine, 2014);
- ✓ International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials. NANO-2014" (Yaremche-Lviv, Ukraine);
- ✓ Науково-технічна конференція "Фізика, Електроніка, Електротехніка" (Суми, Україна, 2015);
- ✓ Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції з міжнародною участю "Нанотехнології у фармації та медицині" (Харків, Україна, 2018);
- ✓ X-th International scientific and practical conference "Electronics and information tehnologies: Elite 2018" (Lviv, Ukraine, 2018)