

Міністерство освіти і науки України
Національний університет „Львівська політехніка”

Балабан Оксана Василівна

УДК 53.09:621.311.6

**Ультразвукова модифікація низькорозмірних пористих та шаруватих структур
і їхніх інтеркалатів для пристроїв накопичення енергії**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету „Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Лукіянець Богдан Антонович,
професор кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства
Національного університету „Львівська політехніка”

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Вербицький Володимир Григорович,
професор кафедри мікроелектроніки
Національного технічного університету України
„Київський політехнічний інститут”;

доктор технічних наук, професор
Яцишин Богдан Петрович,
професор кафедри хімії і фізики
Львівської комерційної академії

Захист відбудеться „ 16 ” квітня 2015 р. о ____ год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті „Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного університету „Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий „__” березня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д35.052.13
д.ф.-м.н., професор



Д.М. Заячук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. З кожним днем паливно-енергетична проблема стає все більше відчутною на тлі глобальних проблем людства. В галузі автономних пристроїв уже сьогодні зроблені перші кроки до її вирішення: вдалося підвищити робочу напругу одиничних елементів з літєвим анодом. Проте їх як питома ємність, так і потужність залишаються на низькому рівні і вони містять катодні речовини, запаси яких на стадії виснаження. Що стосується традиційних конденсаторів, то вони вже не можуть задовольнити сучасні потреби високого накопичення енергії. Альтернативою до таких пристроїв можуть стати так звані суперконденсатори – системи, проміжні між електрохімічними акумуляторами та „електростатичними” конденсаторами. За значеннями питомої потужності та ємності вони перевершують відповідно перші та другі на декілька порядків величини.

Враховуючи жорсткі вимоги ринку щодо вартості однієї ват-години енергії та екологічності, неодмінно виникає потреба пошуку нової ресурсної бази для пристроїв автономної енергетики з ряду дешевих, екологічних і поширених у природі речовин. Оскільки на сьогоднішній день синтетичні матеріали щодо таких вимог відсутні, то альтернативним шляхом є пошук їх серед поширених природних матеріалів, яких достатньо для практичного використання у майбутньому. Проте такі матеріали можуть виявитися не надто ефективними для безпосереднього генерування і накопичення електричної енергії. А тому розвиток методів їх модифікування, спрямований на вирішення проблеми, набуває першочергового значення. Є очевидним, що успіху на цьому шляху можна досягти глибоким розумінням процесів, що його супроводжують. Все це потребує комплексних досліджень структури, фізико-хімічних процесів, побудови адекватних моделей із застосуванням квантово-механічних розрахунків.

Саме тому дисертаційна робота орієнтована на пошуки матеріалів з неординарними ємнісними характеристиками, шляхи їх модифікування, їх експериментальне дослідження та дослідження на рівні мікроскопічних теоретичних моделей, котрі в кінцевому рахунку сприятимуть створенню пристроїв нового покоління для акумуляування електричної енергії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до напрямків наукової діяльності кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету „Львівська політехніка” – „Дослідження фізичних процесів в гетерогенних системах з нановимірною обмеженою геометрією” (державна реєстрація за № 0107U009438), а також „Нанотехнології і наноматеріали для потреб електроніки та високоємних накопичувачів енергії” (державна реєстрація за № 0114U001695). Наукові положення та висновки дисертації пов'язані також з виконанням робіт за держбюджетними темами Міністерства освіти та науки України: „Фізико-технологічні засади формування ієрархічних та супрамолекулярних структур молекулярної енергетики і наноелектроніки” (державна реєстрація за № 0110U001103) та „Інтеркаляційна кристалонаноінженерія екологічно безпечних мінералів для створення пристроїв надвисокоємного генерування і накопичення електричної енергії” (державна реєстрація за № 0112U001203).

Метою дисертаційної роботи є розроблення способів ультразвукового (УЗ) модифікування нанопористих та шаруватих структур, скероване на підвищення ефективності ємнісного накопичення енергії та Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення на межі матеріалу та електроліту, встановлення закономірностей впливів ультразвуку та мікрохвильового електромагнітного опромінення на властивості енергонакопичувальних частинок в залежності від їх електронної будови та структурної організації, побудова відповідних теоретичних моделей та механізмів.

Досягнення такої мети спиралося на **вирішення наступних задач**:

- дослідження впливу ультразвуку на частинки, різних розмірів, та встановлення механізмів такого впливу;
- визначення зміни фрактальної будови після дії ультразвуку на зарядонакопичувальні частинки різних розмірів;
- розрахунок термодинамічно вигідного положення літію у структурі тальку і встановлення зміни енергетичного спектру вихідного мінералу та його вплив на термодинамічні і кінетичні параметри інтеркаляційного струмоутворення;
- з'ясування закономірностей впливу ультразвуку на ефективність Li^+ -інтеркаляційного процесу в залежності від розміру опромінених частинок та середовища впливу. Побудова теоретичних моделей для зазначеного впливу;
- дослідження впливу ультразвуку та мікрохвильового опромінення на процеси, пов'язані з накопиченням заряду та енергії (струмопроходження, поляризаційні ефекти, дисипація енергії);
- побудова теоретичних моделей впливу ультразвуку чи інтеркальованого атома на процеси тунелювання інжекттованих електронів та їх накопичення у пасткових центрах.

Предметом дослідження є механізми ультразвукового і мікрохвильового опромінення, їх вплив на електронний спектр досліджуваних матеріалів, фрактальну будову та їх взаємозв'язок з параметрами високоемного накопичення енергії.

Об'єкт дослідження – нанорозмірне активоване вугілля та нанопористе вугілля, отримане активаційною карбонізацією деревини, фруктових кісточок, лляних волокон; мінерали: тальк та пірофіліт; напівпровідник $GaSe$ та молекулярна решітка $MCM-41$, заповнені сегнетоелектричним рідким кристалом (PK).

Для досягнення поставленої мети використовувались такі методи як: комп'ютерне моделювання, теоретичний аналіз процесів на основі класичних та квантових підходів, термодинамічний аналіз за методом електрорушійної сили (ЕРС), імпедансна спектроскопія, метод малокутового рентгенівського розсіювання, комбінаційного розсіювання світла, циклічна вольтамперометрія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

1. Вперше встановлено, що після ультразвукового опромінення нанопористого вугілля з різних видів природної сировини ємність на межі електроліт/матеріал немонотонним чином залежить від розміру частинок. У результаті опромінення зростання питомої ємності може сягати 50% для фракції 80 – 90 мкм. Це пояснюється впливом ультразвуку на електронну будову матеріалів. Адже, після ультразвукового опромінення відбувається зміщення положення рівня Фермі і саме для фракції 80 – 90 мкм воно є максимальним (0,3 eV).

2. Вперше встановлено, що ультразвукове опромінення природних мінералів є ефективним методом модифікування домішкової енергетичної топології. При цьому дія ультразвукового опромінення на структуру тальку і зміну енергії Гіббса Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення залежить від розміру частинок, про що свідчать фазові діаграми.

3. Вперше виявлено ефект аномального зростання ($\sim 10^{-5}$ см²/с) коефіцієнта дифузії літію у інтеркалаті пірофіліту $Li_xAl_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$ при низьких значеннях гостьового навантаження x з інтервалу $0 < x < 0,3$, спричиненого дією ультразвукового опромінення, за рахунок викликаної ним зміни домішкової енергетичної топології та взаємодії гість – господар. Після ультразвукового опромінення тальку коефіцієнт дифузії літію зростає (на порядок), що підтверджено теоретичними розрахунками в рамках нелінійно дифузійно-деформаційної моделі.

4. Вперше з'ясовано, що ультразвукове і мікрохвильове опромінення напівпровідникових неорганічно/органічних наногібридизованих структур впливає на процеси струмопроходження. Ультразвукове опромінення $GaSe<PK>$ більш, ніж на порядок підвищує густину станів на рівні Фермі з одночасним суттєвим зменшенням розкиду пасткових центрів, а мікрохвильове опромінення $MCM-41<PK>$, знижуючи тангенс кута електричних втрат у інфранизькочастотній області, забезпечує його поєднання з колосальним значенням діелектричної проникності, а це відкриває шлях для створення квантових акумуляторів електричної енергії.

5. Вперше теоретично доведено, що термодинамічно вигідне положення інтеркальованого літію є у ван-дер-ваальсовій щілині мінералу, що підтверджується мінімальними значеннями потенціальної енергії інтеркалату, та сильними змінами ширини забороненої зони (на 2,02 еВ), спричиненими введенням літію у відповідні мінімуми.

6. Удосконалений макроскопічний аналіз дозволив виявити прояв ультразвукового опромінення в залежності від співвідношення між геометричними характеристиками об'єкта та нанопорами в ньому, а квантово-механічна модель тунелювання - описати явище інтеркалювання чи дію ультразвуку на шаруватий кристал.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Метод ультразвукового модифікування природного мінералу пірофіліту, що забезпечує більш як тисячократне зростання коефіцієнта дифузії літію на початкових стадіях інтеркаляційного струмоутворення, може бути широко застосований і для інших катодних матеріалів з метою забезпечення високої потужнісної спроможності.

2. Знайдені розмірно-ємнісні закономірності ефективності впливу ультразвуку на зарядонакопичувальні властивості нанопористого вугілля забезпечують суттєве підвищення експлуатаційних характеристик суперконденсаторів у порівнянні з наявними на ринку.

3. Опромінені ультразвуком матеріали, в яких поєднується надвисоке значення ϵ з низьким значенням $tg\delta$, є надзвичайно корисним для формування надвисокоємних радіочастотних конденсаторів. Аналогічне поєднання ϵ і $tg\delta$ в області інфранизьких частот може бути використане для створення квантових акумуляторів (альтернатива хімічним джерелам струму), в яких акумуляція і

зберігання енергії реалізується не за рахунок електрохімічних процесів, а шляхом накопичення і зберігання електронів у міжфазних областях наноструктурованих систем.

4. Побудовані теоретичні моделі дають змогу прогнозувати зміни перебігу енергогенеруючих та енергоакумуючих процесів у матеріалах при їх опроміненні ультразвуком, а отже, забезпечувати потрібні експлуатаційні параметри відповідних пристроїв на їх основі.

Особистий внесок здобувача. В усіх наукових роботах, опублікованих у співавторстві, дисертант безпосередньо брав участь у постановці задач, проведенні експериментальних і теоретичних досліджень [1, 4, 12, 19, 20], обробці, аналізі, інтерпретації результатів, формулюванні висновків робіт. Зокрема, здобувач провів усі технологічні роботи по виготовленню експериментальних зразків [5, 9, 10, 11] та електрохімічних комірок [3, 6–8, 11], ним самостійно проведені гальваностатичні, імпедансні вимірювання; розроблена технологія ультразвукового опромінення [13, 14, 18]; досліджені процеси Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення в тальку та пірофіліті [3, 7, 15], проведена інкапсуляція *MCM-41* [16, 17], в рамках квантово-механічної моделі описане явище струмоутворення як прояв квантового тунелювання [20]. Робота [6] виконана автором одноосібно.

Вклад дисертанта стосується дослідження впливу ультразвуку на характеристики *GaSe<PK>* [2, 14, 17], *MCM-41<PK>* [5, 16] та впливу мікрохвильового електромагнітного опромінення на *MCM-41<PK>* [9, 10].

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових семінарах кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету „Львівська політехніка”, 68-ій студентській науково-технічній конференції (Львів, Україна, 2010), 10-ій відкритій науковій конференції Інституту прикладної математики та фундаментальних наук Національного університету „Львівська політехніка” (Львів, Україна, 2012), Всеукраїнській науковій конференції „Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики” (Тернопіль, Україна, 2012), XIV Intern. Conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Івано-Франківськ, Україна, 2013), 9-th Intern. Conference „Electronic Processes in Organic Materials” (Львів, Україна, 2013), Symposium on nanostructured materials NANO-2013 (Rzeszow, Poland, 2013), VI Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Чернівці, Україна, 2013), VI Intern. Conference „Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials” (Луцьк - Світязь (Шацьк), Україна, 2014), VI-ій Українсько-польській науково-практичній конференції „Електроніка та інформаційні технології” (Чинадієво, Україна, 2014), IV Intern. Conference „Nanomaterials: Application & Properties-2014” (Львів, Україна, 2014).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 20 праць, зокрема 10 статей, з яких 6 – у фахових журналах і збірниках наукових праць України та 4 – у виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, 10 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Її загальний обсяг складає

161 сторінку, з яких 129 - основного тексту. Робота містить 57 рисунків, 10 таблиць і 233 бібліографічні найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі роботи, визначено об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну одержаних результатів та їхнє практичне значення, викладено особистий внесок дисертанта, наведено відомості про апробацію результатів роботи і публікації.

У **Першому розділі** аналізується сучасний стан технічних та наукових пошуків матеріалів високоємних накопичувачів та перетворювачів енергії на принципово новій основі. Особлива увага звернена на ті публікації, які мають тісне відношення до теми дисертації. Зокрема, детально представлена фізика і технічне застосування ультразвуку – ефективного засобу досягнення бажаних характеристик різних матеріалів, включно з наноматеріалами.

Стан досягнень в області сучасних пристроїв високоємного накопичення та перетворення енергії приведений на прикладі застосування новітніх катодних матеріалів та матеріалів супрамолекулярної енергетики.

Приведений огляд вказує на те, що нинішні характеристики високоємних накопичувачів та перетворювачів енергетики ще далекі щодо передбачених теорією. Тому пошук прогресу в цій галузі – а це і є суттю дисертаційної роботи – засвідчує її актуальність.

У **Другому розділі** приведені як теоретичні, так і експериментальні методи, які використовувались при виконанні дисертаційної роботи, а саме:

- електрохімічні методи: імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, термодинамічний аналіз за методом ЕРС. Перший з методів на основі аналізу співвідношення між дійсною та уявною складовими імпедансу дозволяє встановити тип та структуру об'єкта. Для цього імпедансні виміри виконували в частотному діапазоні $10^{-3} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу Autolab PGSTAT-100/FRA-2. Імпедансні дані моделювали еквівалентною електричною схемою (ЕЕС) в середовищі програмного пакету ZView 2.3, при цьому похибка становила менше 15 %. Циклічна вольтамперометрія дає інформацію про природу процесів, їх кінетику, механізми, а термодинамічний аналіз методом ЕРС – про фазовий стан системи при інтеркаляції;
- рентгеноструктурний аналіз та комбінаційна спектроскопія, які дають інформацію про структуру об'єкта та ступінь його впорядкованості;
- теоретичні моделі та методи, намір яких описати процеси в досліджуваних об'єктах, зрозуміти механізми, що їх спричиняють.

У **Третньому розділі** проаналізований один з проявів УЗ опромінення напористих матеріалів. Розглядалася мікроскопічна частинка з нанорозмірними порами. Частина з безлічі хаотично розташованих пор може виходити на поверхню, інша – пронизувати тіло, ще інші можуть бути замкнутими (рис. 1 а). Для теоретичного дослідження УЗ впливу попередньо отриманий з розв'язку рівняння Гельмгольца тиск, створений акустичною хвилею на сферу радіуса R , був застосований при розрахунку тиску p_1 на модельну мікрочастинку (рис. 1 б) з

нанопорою. Її структура може розглядатися в якості сфери радіусом R з порою, котра закінчується півсферою радіусу r_0 і є перпендикулярною до фронту УЗ хвиль. Так як кривизни цих поверхонь протилежні за знаком, то і знаки $p_1(R)$ і $p_1(r_0)$ також протилежні.

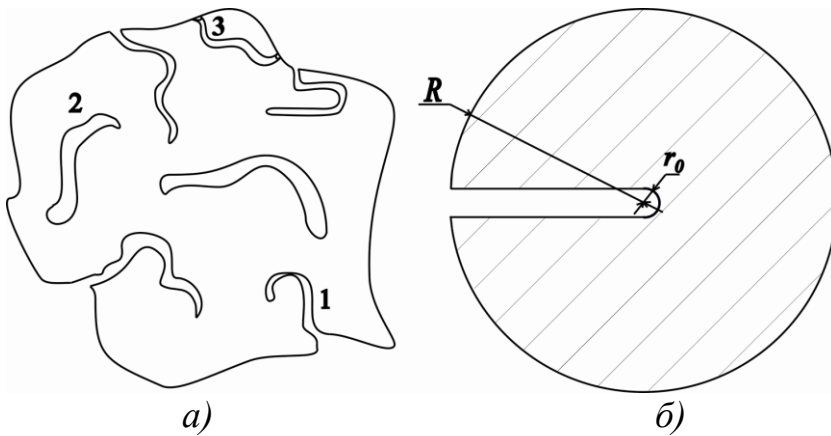


Рис. 1. Пористе тіло (а) з напівзакритими (1), замкнутими (2) і відкритими нанопорами (3); модель пористого тіла (б)

мікрочастинки справджується нерівність $|p_1(R)| \ll |p_1(r_0)|$. Таким чином, збурювальний тиск УЗ хвилі в основному визначає напруженість в порі, яка за певних умов може призвести навіть до розвалу частинки.

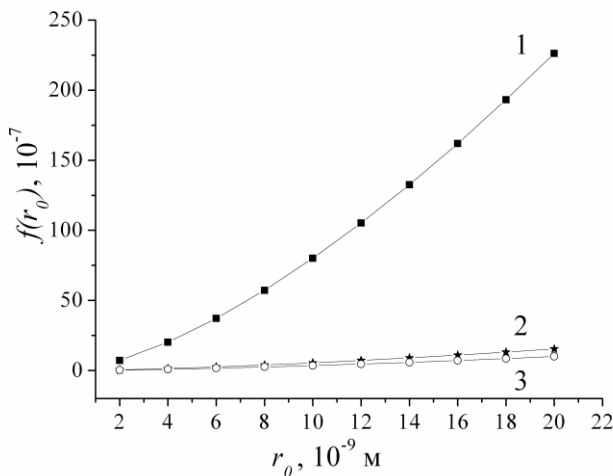


Рис. 2. Залежність $f(r_0)$ при фіксованих значеннях R (мкм): $R=100$ (1); $R=150$ (2); $R=200$ (3)

густини станів на рівні Фермі у матеріалах під дією УЗ хвиль.

З цією метою катодні матеріали суперконденсаторів (нанорозмірне активоване вугілля (ВН) та нанопористе вугілля, отримане активаційною карбонізацією деревини (ВД - вугілля деревне), фруктових кісточок (ВК), лляних волокон (ВЛ)) опромінювали УЗ, частотою 22 кГц протягом 20 хв, а ВК – додатково 2 і 14 год.

В результаті ситового просіву ВД було виділено розмірні фракції частинок до і після УЗ опромінення (табл. 1), визначено, що найбільше подрібнення під дією УЗ спостерігається для фракції 90 – 200 мкм.

3 порівняння розрахованого відношення тисків $f(r_0) = \left| \frac{p_1(R)}{p_1(r_0)} \right|$

(рис. 2) впливає, що для більших мікрочастинок воно практично не залежить від радіусу нанопори (криві 2, 3), але воно зростає в кілька разів для дворазового зменшення радіусу мікрочастинки (крива 1).

Однак для будь-якого радіусу

Також були здійснені експериментальні дослідження впливу УЗ на характеристики суперконденсаторів на основі вугільних матеріалів з різними розмірами частинок. Відомо, що на їх межі з електролітом формується подвійний електричний шар (ПЕШ), з ємностями різної природи, серед яких ємність області просторового заряду (ОПЗ) – C_{SC} у твердій фазі є визначальною. Вона пропорційна густині станів на рівні Фермі. Таким чином, технологія модифікування зводиться до зміни

Із матеріалу кожної фракції було виготовлено електрохімічні комірки. В результаті їх гальваностатичних вимірювань побудовано криві заряду/розряду (рис. 3 а), які є однотипними для усіх вугільних матеріалів і мають лінійний вигляд, що свідчить про відсутність хімічних реакцій і високу кулонівську ефективність. А ось зміна величини питомої ємності (рис. 3) на межі поділу з електролітом кожного з матеріалів до і після УЗ опромінення є різною: якщо після опромінення ВД, ВЛ і ВК вона зростає на 50, 38 і 13 %, відповідно, то для ВН такі зміни не спостерігаються. Видно, що в той час як до УЗ впливу питома ємність ВД практично є сталою (рис. 3 б), то після нього вона міняється немонотонним чином залежно від розміру частинок ВД.

Таблиця 1
Відсотковий масовий вміст кожної розмірної фракції у вугіллі деревному до і після УЗ опромінення

Фракції, мкм	% від загальної маси	
	до УЗ впливу	після УЗ впливу
<40	2,87	17,18
40 – 63	17,88	43,35
63 – 80	5,16	21,80
80 – 90	0,87	4,74
90 – 200	72,18	12,14
>200	1,04	0,79

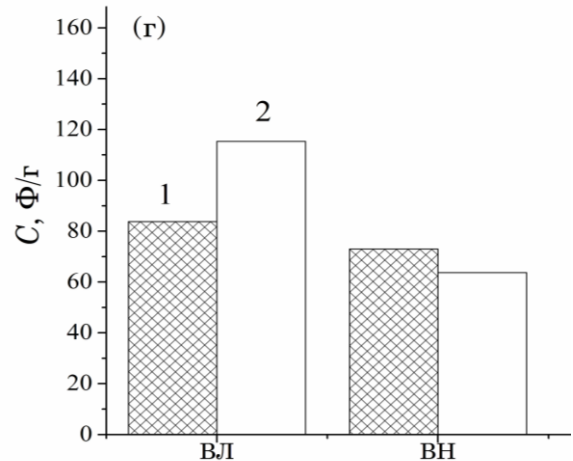
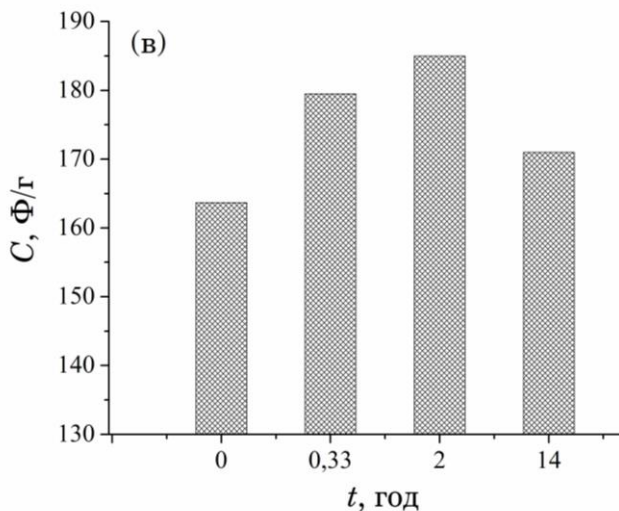
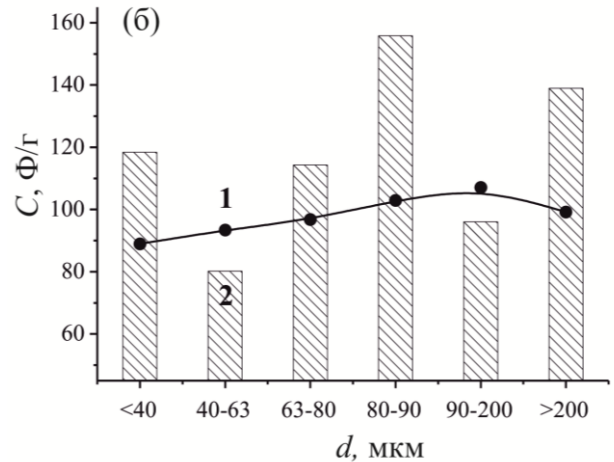
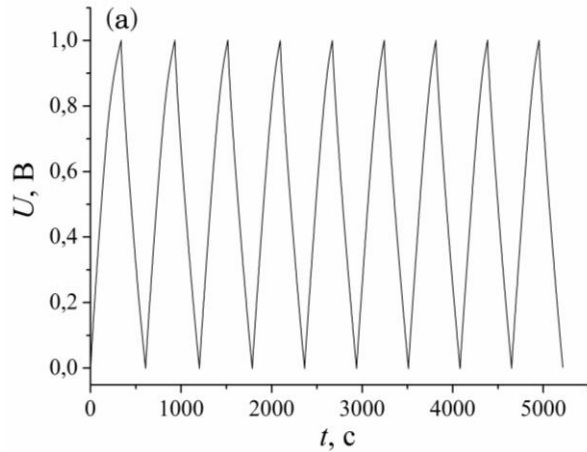


Рис. 3. Гальваностатичні цикли „заряд-розряд” (а), питомі ємності межі розділу 30% КОН з вихідними (1) та опроміненіми УЗ (2) ВД (б), ВК (в), ВН і ВЛ (г)

Прийнявши до уваги, що УЗ по-різному впливає на ємність матеріалів (див. рис. 3), аналіз імпедансних даних потрібно здійснювати не класичною схемою де Леві, а згідно підходу Войта, модифікованою ЕЕС (рис. 4) – послідовно приєднаною

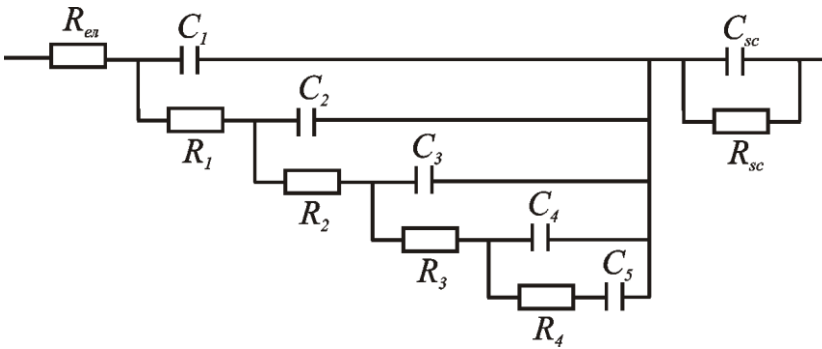


Рис. 4. Еквівалентна електрична схема

паралельною $R_{sc}C_{sc}$ – ланкою. Остання відображає процеси в ОПЗ твердого тіла, на характеристики яких власне і впливатиме УЗ опромінення за рахунок згаданої зміни густини станів на рівні Фермі або/і зміни перколяційної рухливості, яка в даній задачі залежатиме від фрактальної

геометрії частинок досліджуваного нанопористого матеріалу.

Зміщення рівня Фермі (табл. 2), яке спирається на аналіз вольт-фарадних залежностей, отриманих у результаті моделювання ЕЕС (див. рис. 4), підтверджує зроблене вище припущення. Дійсно, зміщення рівня Фермі відбувається для ВД та ВЛ, незначно для ВК і не притаманне ВН.

Таблиця 2

Зміщення рівня Фермі та зміна питомої ємності в результаті УЗ опромінення

Нанопористий матеріал	ΔE_F , eВ	ΔC , Ф/Г
ВД(40 – 63 мкм)	0,16	13
ВД (80 – 90 мкм)	0,30	30
ВЛ (80 – 90 мкм)	0,16	29
ВК (80 – 90 мкм)	0,04	45

Згаданий перколяційний механізм зміни ємності ОПЗ підтверджується результатами фрактального аналізу. Для фракцій ВД виявлено, що фрактальна розмірність поверхні вихідних матеріалів ($D_s = 2,50$) не залежить від середнього розміру частинок фракції і зменшується до значень $D_s = 2,45$ (фракція 40 – 63 мкм) та $D_s = 2,40$

(фракція 80 – 90 мкм) в результаті впливу УЗ. В той час функції об'ємного розподілу пор практично не змінюються в результаті УЗ опромінення. Можна відзначити лише незначне (~4%) збільшення середнього радіусу пор у фракції 40 – 63 мкм після УЗ опромінення. Розрахована за цими даними площа активної поверхні ВД (після дії УЗ) фракції 40 – 63 мкм зменшилася на ~ 1,2 %, а фракції 80 – 90 мкм збільшилася на ~ 2,8 %.

Поверхневу фрактальну структуру має і ВК з фрактальною розмірністю $D_s = 2,75$, вищою від аналогічної у ВД. Після 20 хв УЗ опромінення вона зменшується на 0,10 аналогічно як і у ВД (фракції 80 – 90 мкм). Згідно даних малокутового рентгенівського розсіювання розміри нанопор у ВД і ВК розподілені в тому самому інтервалі 0÷42 нм. Проте, на відміну від ВД, у випадку ВК радикально міняється функція розподілу пор за їхніми розмірами (рис. 5): до впливу УЗ найімовірніший розмір пор – 4,6 нм, а після – 1,9 нм.

Альтернативним до малокутового рентгенівського розсіювання є, зокрема, метод сорбції-десорбції азоту (рис. 6). За даними цих методів найімовірніший діаметр пор в матеріалі співпадає, а відмінності площ активної поверхні не перевищують 14%. Проте функції розподілу пор (рис. 6) свідчать про невідповідність характеру і величини зміни площі активної поверхні щодо відповідних змін питомої ємності ВК (див. рис. 3 в), як і у випадку ВД.

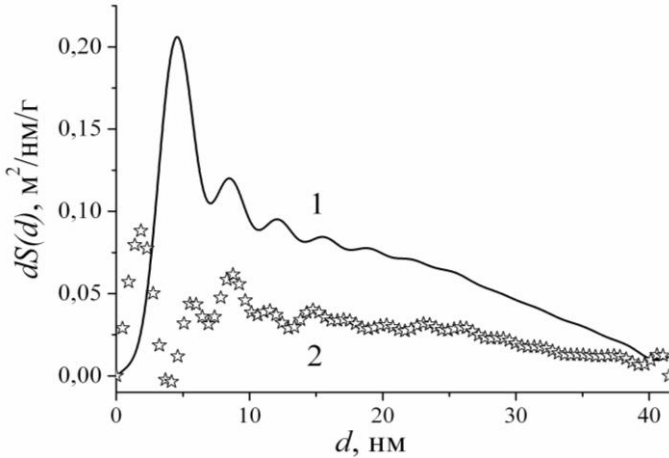


Рис. 5. Функції об'ємного розподілу пор ВК за їхніми діаметрами до (1) і після (2) УЗ опромінення

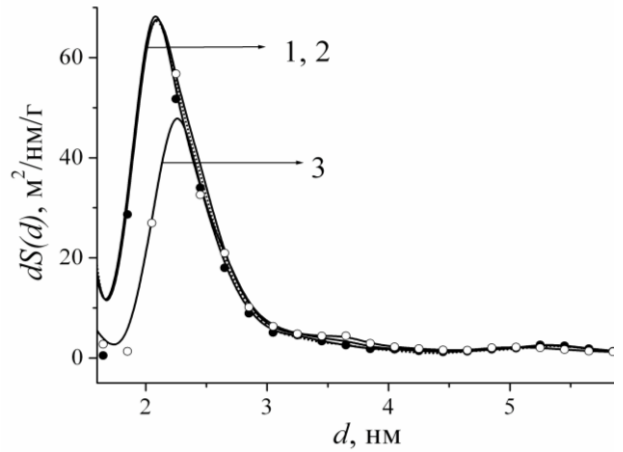


Рис. 6. Функції розподілу пор ВК за їхніми діаметрами після 0,33- (1), 2- (2) та 14-годинного (3) впливу УЗ

Щодо ВЛ, то тут має місце формування об'ємної фрактальної структури з фрактальною розмірністю $D_v=2,75$. Можна припустити, що дана структура формується внаслідок агрегації вуглецевих кластерів.

Максимум функції розподілу пор за їхніми розмірами лежить в околі 3,8 нм, а площа активної поверхні - 1476 м²/г, що перевищує відповідне значення у попередніх матеріалах. Однак питома ємність співмірна з ємністю ВД (100 Ф/г) і суттєво (більше, ніж на 60 %) нижча у випадку ВК.

З метою деталізації фізичної природи спостережуваних змін, спричинених УЗ опроміненням, проведено дослідження комбінаційного розсіювання світла для ВД (рис. 7).

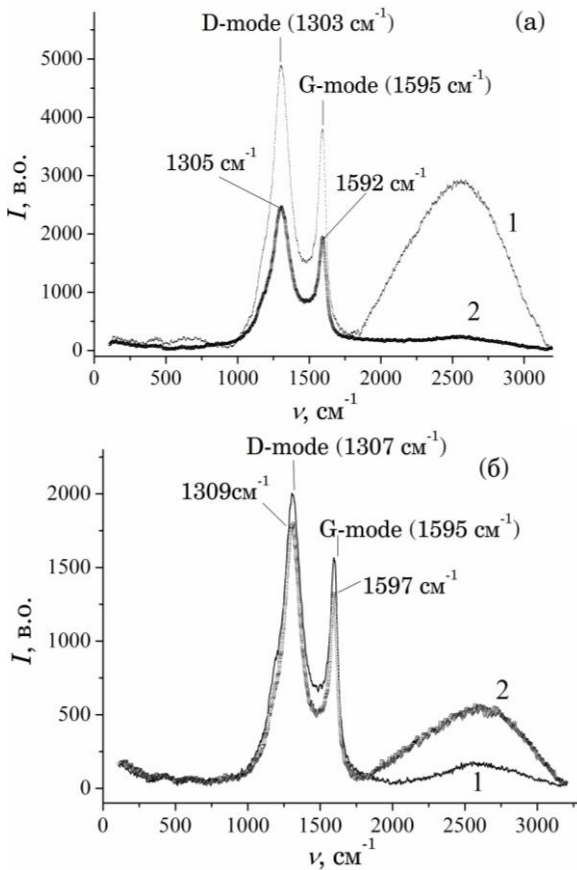


Рис. 7. Спектри комбінаційного розсіювання для фракції 40 – 63 (а) і 80 – 90 (б) мкм до (1) і після (2) УЗ опромінення ВД

Двократне зменшення інтенсивностей D - і G -смуг I-го порядку, спричинене УЗ опроміненням ВД фракції 40 – 63 мкм, можливе через розупорядкування вуглецевих зв'язків. Відносна інтенсивність (I_D/I_G), яка є інтегральним показником дефектності, для розмірної фракції 40 – 63 мкм зменшується після впливу УЗ, на відміну від фракції 80 – 90 мкм, для якої цей параметр суттєво зростає. Протилежний характер змін, викликаних дією УЗ, для зазначених фракцій притаманний і на півширині G -смуги, яка чутлива до структурного розупорядкування, зумовленого дисторсією кутів і довжин зв'язку.

У Четвертому розділі експериментально досліджено вплив УЗ опромінення на перспективні як катодні матеріали Li^+ -інтеркаляційних джерел струму - тальк ($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$) та пірофіліт ($Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$). Попередньо проведено теоретичні розрахунки зонної структури тальку (тальк і пірофіліт схожі за своєю будовою) та встановлено розміщення в ньому інтеркальованого атому літію.

На рис. 8 представлені парціальні та загальні густини електронних станів тальку, обчислених за допомогою програмного пакету ABINIT. Встановлено, що валентна зона тальку, сформована в основному p - станом O , та зона провідності, сформована s - станами Si , O , Mg , розділені шириною забороненої зони 5,08 еВ. З аналізу повної енергії інтеркальованого літієм тальку випливає, що термодинамічно стабільний стан системи реалізується при попаданні літію у певні положення мінімумів потенціальної енергії у ван-дер-ваальсовій щілині. При цьому зменшується ширина забороненої зони на 2,02 еВ і значно (на 7,22 еВ) збільшується енергія Фермі.

Ультразвукове опромінення пірофіліту, поміщеного в гептан або в 1 М $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні, здійснювали 60 хв., а частинок тальку з розмірами 1 та 0,5 мкм у 1 М $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні - 8 год. Частота УЗ була 22 кГц.

Залежність зміни енергії Гіббса (ΔG) Li^+ -інтеркаляційної струмоутворювальної реакції в опроміненому і вихідному пірофіліті від мольної концентрації гостьового літію x вказує на істотний вплив (різний залежно від середовища обробки) УЗ опромінення на фазовий склад (рис. 9) інтеркалату. Так, зокрема, у пірофіліті, обробленому у гептані, проявляються фазові переходи I-го роду, тоді як в обробленому в 1 М $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні матеріалі вони відсутні.

Зовсім інша поведінка зміни енергії Гіббса у тальку (рис. 10) після УЗ опромінення. Так, для фракції 1 мкм інтервал двохфазних станів розбивається на три інтервали: з вищим ($0 < x < 0,8$) та нижчими ($0,8 < x < 1,5$) і ($1,5 < x < 4,5$) запасами енергії. Для фракції 0,5 мкм останні змінюють як ширину, так і значення ΔG , відповідно ($0,8 < x < 3$) і ($3 < x < 5$).

Аналіз частотної залежності імпедансу (на основі діаграм Найквіста) опромінених УЗ та вихідних мінералів дозволив визначити параметри ЕЕС (вставка до рис. 11): R_{el} – опору електроліту; серії послідовно приєднаних до модифікованого ланцюга Рендлса–Ершлера $W_s || (R_3 - C_3)$ паралельних ланок $R_1 || C_1$ і $R_2 || C_2$, що

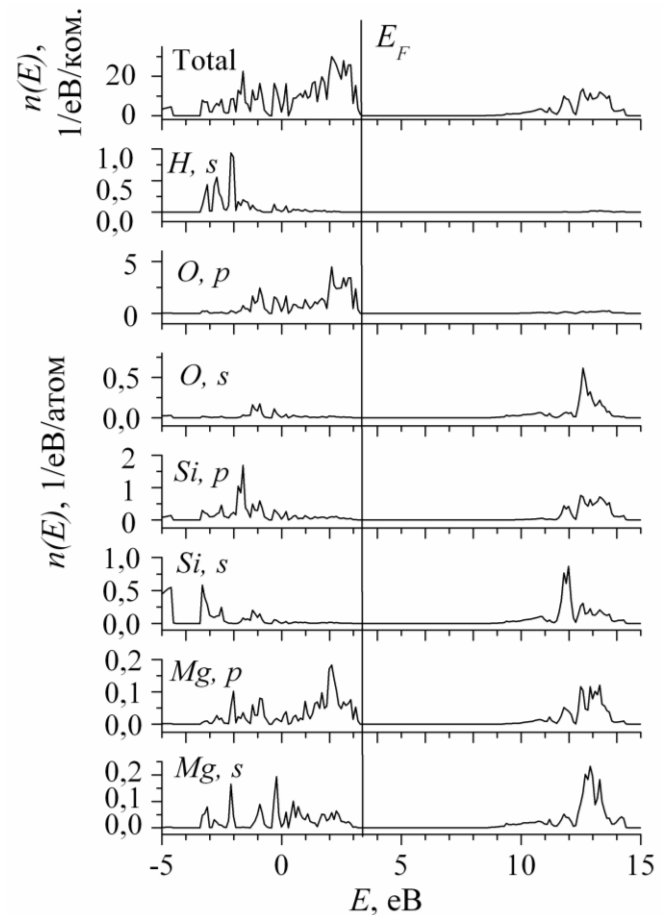


Рис. 8. Енергетична залежність загальної та парціальних густин електронних станів вихідної комірки тальку. E_F - енергія Фермі

моделюють перенесення заряду відповідно через міжзеренні бар'єри і ОПЗ у частинці мінералів.

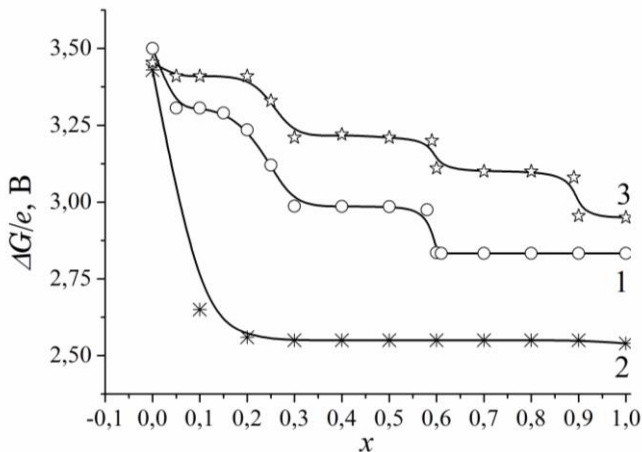


Рис. 9. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції в пірофіліт до (1) і після його УЗ опромінення в 1 М LiBF_4 у γ -бутиролактоні (2) і гептані (3)

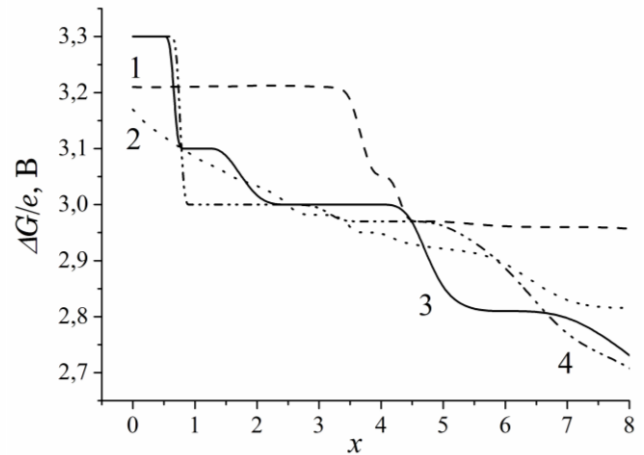


Рис. 10. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції в тальк: 1 мкм (1,3) та 0,5 мкм фракцій (2,4) відповідно до (1,2) і після (3,4) УЗ опромінення

Принципово важливий для потужнісних характеристик джерел живлення параметр C_3 (ємність щільної частини ПЕШ - шару Гельмгольца - на межі розділу катод||електроліт), суттєво зростає після УЗ обробки в гептані, що має важливе значення для ефективної роботи пірофілітового катоду в імпульсному режимі. При цьому, не менш важливий параметр R_3 після УЗ обробки пірофіліту в літєвому електроліті зменшується, тоді як після опромінення в гептані зміни неістотні.

Кінетичні параметри струмоутворювальної реакції в тальку засвідчують їх істотну залежність від умов УЗ впливу, а саме, суттєве підвищення потужності навіть при достатньо великих ступенях гостювого навантаження, $x \approx 4$. Цікаво зазначити, що саме в околі такого значення x спостерігаються фазові переходи I роду (див. рис. 10).

Щодо дифузійного контролю (рис. 11), то тут необхідно звернути увагу на те, що абсолютні значення коефіцієнта дифузії D для вихідного пірофіліту при $x > 0,3$ аномально високі, не нижчі, ніж коефіцієнти дифузії в рідинах; УЗ опромінення розширює область таких значень D на всю досліджену концентраційну вісь x . Аномально високі значення D може бути наслідком прояву взаємодій гість-господар або змін в енергетичному спектрі, спричиненими домішками.

Неординарним є також факт концентраційних осциляцій D після УЗ опромінення тальку (вставка до рис. 12). Можлива їх природа - зміна електронної енергетичної топології через вплив УЗ на дефектну підсистему.

Експериментально виявлене збільшення коефіцієнта дифузії іонів літію після УЗ опромінення тальку відповідає результатам розрахунків у межах нелінійно дифузійно-деформаційної моделі.

Отримані рентгенодифрактограми пірофіліту до і після УЗ опромінення в гептані та літєвому електроліті (рис. 13) засвідчують, що структурні зміни в пірофіліті після УЗ обробки не залежать від середовища, в якому опромінювали матеріал. Щодо тальку, то післядія УЗ опромінення на його структуру залежить від розміру частинок і призводить зміни дефектної підсистеми.

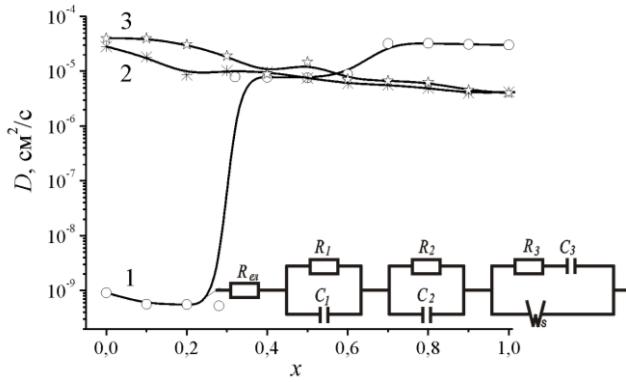


Рис. 11. Залежності коефіцієнта дифузії катіонів літію від концентрації гостьового літію в пірофіліті до (1) і після УЗ опромінення в 1М LiBF₄ у γ-бутиролактоні (2) і гептані (3). На вставці - ЕЕС

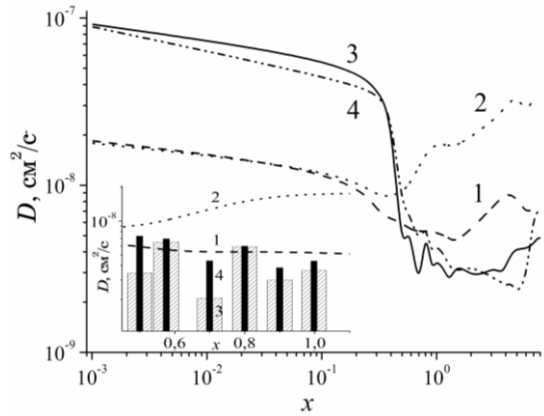


Рис. 12. Залежності коефіцієнта дифузії катіонів літію від концентрації гостьового літію в тальку: 1 (1,3) та 0,5 (2,4) мкм фракцій до (1,2) і після (3,4) УЗ опромінення, відповідно

У П'ятому розділі приведені результати досліджень впливу УЗ на властивості наноструктур: напівпровідників GaSe та молекулярних решіток MCM-41, заповнених РК. Впровадження РК в GaSe досяглось методом тристадійної схеми „кристаліноінженерії”, а у MCM-41 методом інкапуляції. Отримані наногібриди GaSe<PK> піддавались впливу УЗ впродовж 5 та 15 хв при частоті 20 кГц, а MCM-41<PK> піддавали УЗ опроміненню впродовж 5 хв, та мікрохвильовому – 10 с.

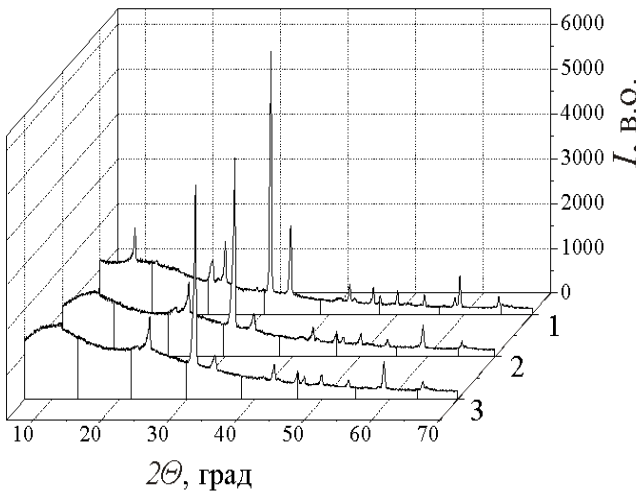


Рис. 13. Рентгенодифрактограми пірофіліту до (1) і після УЗ опромінення в 1М LiBF₄ у γ-бутиролактоні (2) і гептані (3)

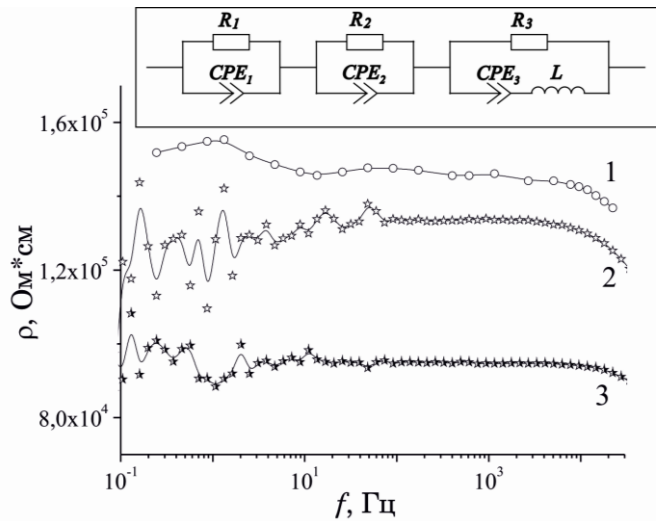


Рис. 14. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<PK>, виміряні при напрузі зміщення U=1 В до (1) і після 5 хв (2) та 15 хв (3) УЗ опромінення. На вставці - ЕЕС

Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу $\rho(f)$ при прикладеній постійній напрузі зміщення 1 В вздовж С - осі GaSe<PK> після УЗ опромінення видозмінюються (рис. 14). Це зумовлено появою індуктивного відгуку („від’ємної” ємності), про що свідчать результати моделювання ЕЕС (вставка до рис. 14). У ЕЕС елемент CPE відображає розподіл ємності, а ланки CPE₁//R₁, CPE₂//R₂ та CPE₃//R₃//L₁ - процеси перенесення заряду відповідно через прошарки матриці, РК та межу між ними. Після моделювання ЕЕС було отримано значення

$L=5,5 \cdot 10^6$ Гн/см², яке в 50 разів перевищує аналогічне для сонячних елементів. Природа виникнення явища „від’ємної” ємності найімовірніше полягає в інжекції носіїв у квантові ями, утворені на межах прошарків *GaSe* та *PK*, їх захопленні і утримуванні впродовж часу, співмірного з півперіодом синусоїдального сигналу.

Таблиця 3

Параметри енергетичного спектру носіїв заряду

<i>GaSe</i> < <i>PK</i> > при T=285K і напрузі зміщення $U=1$ В.	$N_F, 10^{46},$ Дж ⁻¹ ·м ⁻³	$J, 10^{-24},$ Дж	$N_t \cdot 10^{22},$ м ⁻³
Вихідний	1,67	7,05	1,18
Після 5хв УЗ опромінення	36,7	0,14	0,52
Після 15хв УЗ опромінення	46,6	0,10	0,50

Факт істотного впливу УЗ опромінення на процеси струмопроходження в *GaSe*<*PK*> також можна пояснити його резонансною взаємодією з домішковими комплексами прошарків *GaSe*, що призводить до їх розпадів чи асоціації, а, отже, до змін домішкового енергетичного спектру. Аналіз отриманих експериментальних даних за теорією Джеболла – Поллака підтверджує такий висновок (табл. 3): після УЗ опромінення густина станів на рівні Фермі N_F , розкид пасток J в його околі та

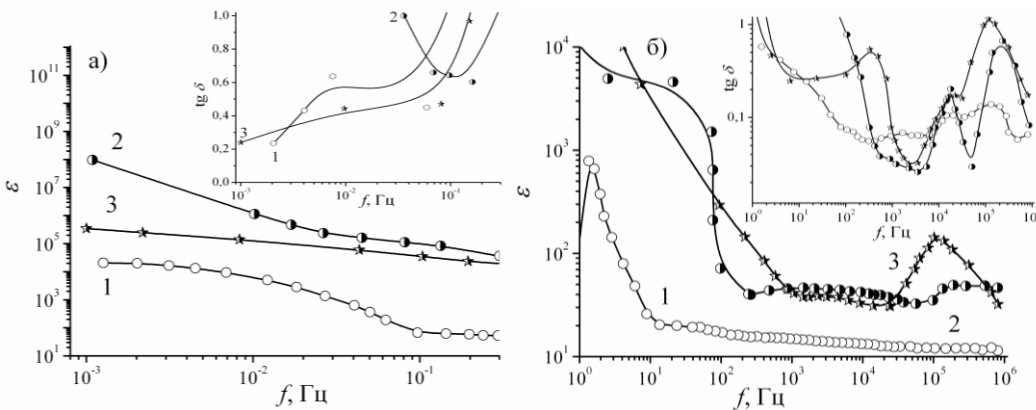


Рис. 15. Частотні залежності діелектричної проникності (при інфранизьких частотах (а) та в інтервалі $1 - 10^6$ Гц (б)) вихідної матриці *MCM-41* (1), наногібриду *MCM-41*<*PK*> до (2) та після (3) УЗ опромінення. На вставках – відповідні залежності тангенса кута втрат

реальна концентрація глибоких пасток N_t кардинально міняються.

Щодо впливу УЗ на наногібриди *MCM-41*<*PK*>, то тут спостерігається частотний інтервал $0,3 \div 1$ Гц з

інтенсивними релаксаційними процесами, в якому зберігається висока діелектрична проникність ϵ (рис. 15), а тангенс кута втрат $tg\delta$ не перевищує $4 \div 6$. Таке поєднання надвисокого значення ϵ з низьким $tg\delta$ є надзвичайно важливим для формування надвисокоємких радіочастотних конденсаторів.

В області інфранизьких частот аналогічне поєднання може бути використане для створення альтернативи хімічним джерелам струму - квантових акумуляторів, в яких акумулювання і збереження енергії реалізується не за рахунок електрохімічних процесів, а шляхом накопичення і зберігання легких електронів на межах фаз наноструктурованих систем.

Принципова можливість міняти ϵ мікрохвильовим опроміненням слідує з діаграм Найквіста (рис. 16). Подібність кривих у високочастотній області повністю втрачається у низькочастотній, а саме: мікрохвильове опромінення наногібриду *MCM-41*<*PK*> пригнічує індуктивний відгук у неопроміненому наногібриді, переводячи найнижкочастотнішу вітку у I квадрант комплексної площини (рис. 16 в).

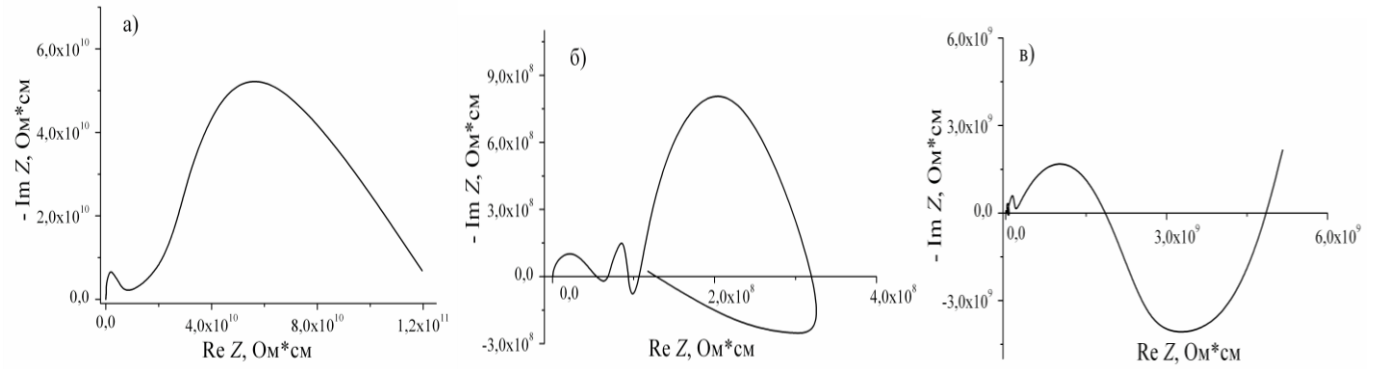


Рис. 16. Діаграми Найквіста вихідної матриці MCM-41 (а), наногібриду MCM-41<PK> до (а) та після (в) мікрохвильового опромінення

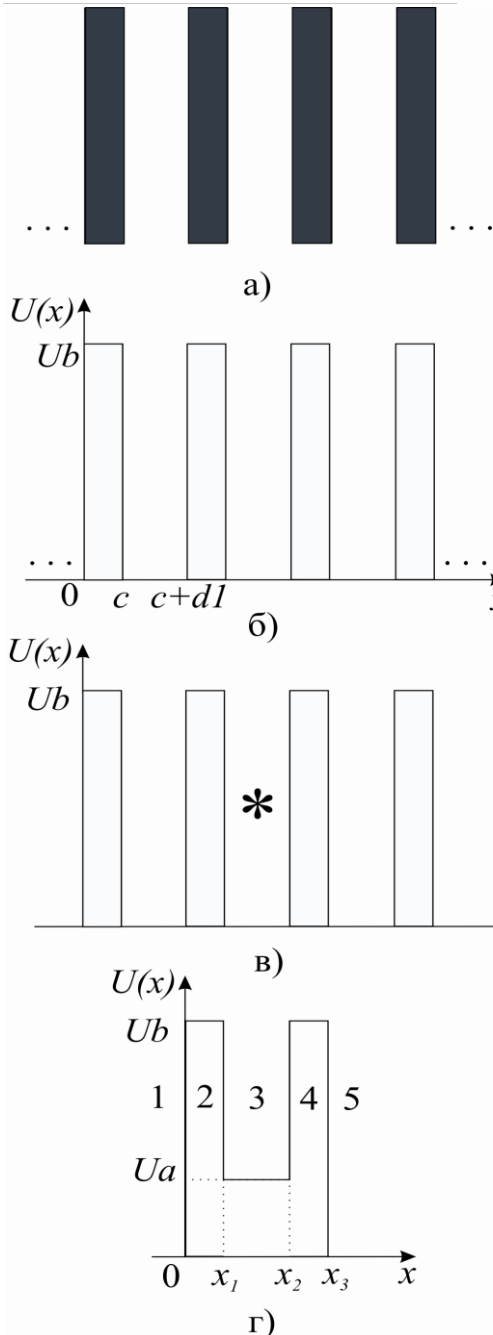


Рис. 17. Шарувата структура (а), її потенціал без (б) і з інтеркальованим атомом (в), остаточне представлення потенціалу (г)

Експериментально було також виявлене поєднання високих значень ϵ з низькими значеннями $\text{tg}\delta$, як і у попередній структурі.

Для аналізу якісних проявів спотворень низькорозмірних структур, спричинених деякими факторами (напр., УЗ впливом чи інтеркаляцією) була вибрана, зокрема, для шаруватого кристалу (рис. 17 а) одномірна модель вздовж нормалі до шарів з прямокутним потенціалом (рис. 17 б) (поведінка електрона в площині шарів може бути врахована як рух вільної частинки з деякою ефективною масою, проте вона в даному випадку неважлива з точки зору розмірного ефекту, продиктованого рухом електрона вздовж нормалі).

На рис. 17 в зображено інтеркальований кристал, а на рис. 17 г – остаточна модель з виділеною областю кристалу з чужорідним атомом і деяким усередненим постійним потенціалом поза її межами (нижче ми вибрали його рівним нулю). Таким чином, ми отримали задачу резонансного тунелювання.

Пропонована модель (рис. 17 г) дозволяє аналізувати поведінку електрона при інтеркалюванні чужорідного атома з врахуванням як „енергетичного” фактора (зміна потенціалу U_a), так і „геометричного” фактора (зміна ширини ями d_1) чи одночасного їх прояву. Зміна U_a чи d_1 може бути наслідком зміни величини вмісту інтеркальованих атомів або впливу УЗ.

Один з результатів розрахунків коефіцієнта тунелювання через два бар’єри, $|a_5|^2$ (a_5 - відношення амплітуди A_5 хвилі в області 5, до

амплітуди A_1 падаючої хвилі), представлений на рис. 18 у вигляді залежності $\ln|a_5^* a_5|$ при різних значеннях висоти бар'єра ями U_a . Видно, по-перше, що така залежність є немонотонною як наслідок розмірного квантування, по-друге, загальне зростання величини тунелювання з ростом U_a і, по-третє, дискретні рівні появляються лише вище U_a .

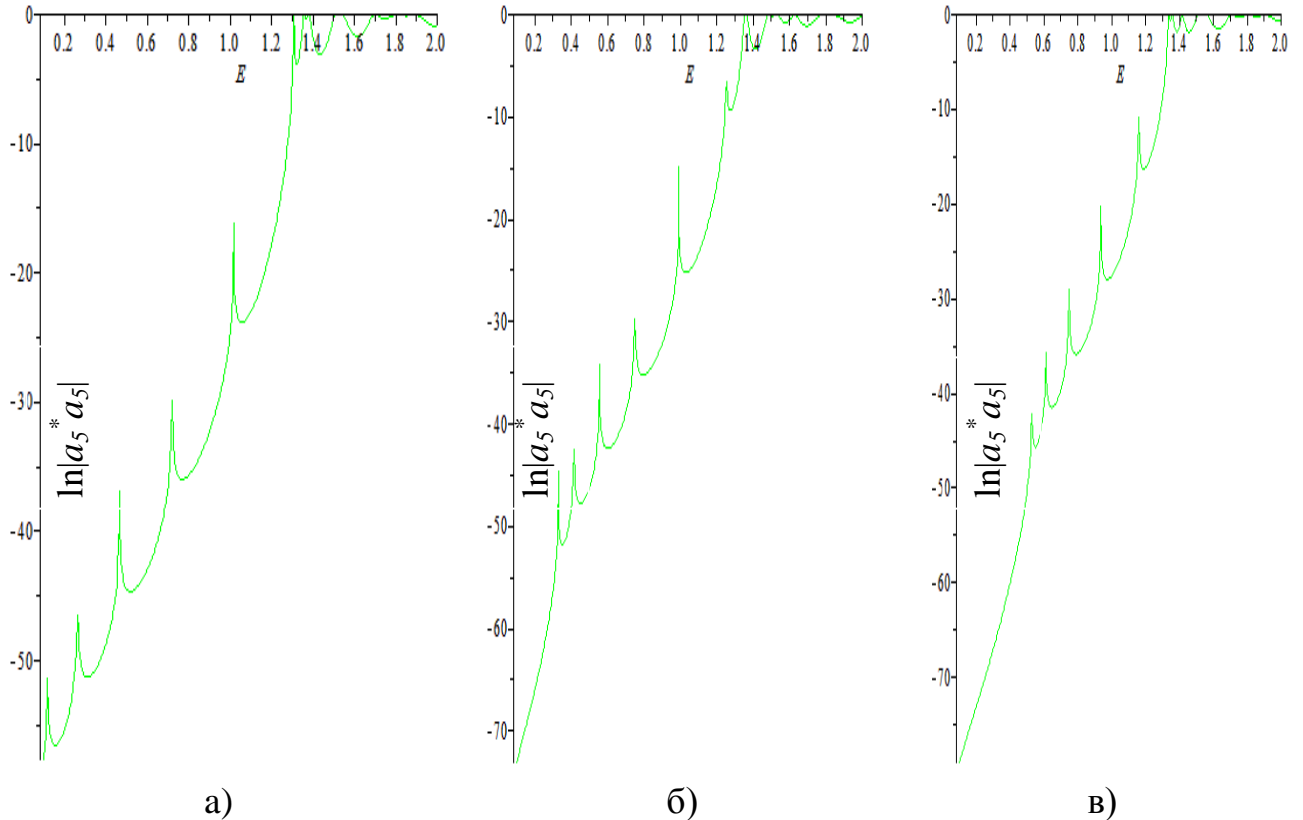


Рис. 18. Залежність $\ln|a_5^* a_5|$ від E при різних висотах ями U_a (0,0 (а), 0,3 (б), 0,5 (в) eV) та $U_b = 1,3$ eV, $d_1 = 10$ нм, $c = 8$ нм

Коли енергія бомбардувального електрона E є нижчою потенціалу U_a , створеного інтеркальованим атомом, збільшення ширини ями призводить до монотонного падіння тунелювання, що пояснює зменшення тангенса кута втрат у наногібридизованих структурах $MCM-41\langle PK \rangle$ та $GaSe\langle PK \rangle$.

Важливо підкреслити, що в пропонованій моделі розглядається електрон з фіксованою енергією. В реальному випадку слід врахувати наступні обставини: струмоутворення в реальному кристалі реалізується не єдиним, а багатьма електронами з певним розподілом за енергіями, який залежить, зокрема, від температури. З другого боку, в реальному інтеркальованому кристалі присутній не єдиний інтеркальований атом, а певна їх кількість. Можливий нерівномірний їх розподіл породжує розподіл за величиною ширини ями. (Аналогічний ефект може бути наслідком дії УЗ). Врахування цих факторів може призвести до різних, навіть полярних результатів щодо питомої провідності чи питомого опору.

ВИСНОВКИ

У дисертації доведено наявність розмірних ефектів у ефективності впливу УЗ модифікування на перебіг процесів генерування і накопичення електричної енергії у низькорозмірних структурах, розкрито їх механізми як і природу запропонованого впливу електромагнітного мікрохвильового опромінення, побудовані відповідні теоретичні моделі. На базі розроблених науково обґрунтованих вирішень проблеми вдосконалення наявних та створення нових ефективних матеріалів для пристроїв автономної енергетики виготовлені відповідні зразки з параметрами, що перевищують світовий рівень. Остаточні встановлені наступні висновки:

1. Вплив УЗ опромінення на процеси ємнісного накопичення заряду на межі розділу активованого вугілля з електролітом залежить від виду природної сировини, з якої синтезовано вугілля та розмірів зарядонакопичувальних частинок. На відміну від неопромінених матеріалів, післядія УЗ протягом 20 хв призводить до немонотонної залежності (як зменшення, так і збільшення) питомої ємності від розміру частинок. Максимальний її ріст сягає 50 % (156 Ф/г) для фракції 80 – 90 мкм ВД. Для ВЛ і ВК він складає 38 і 13 %, відповідно. Така поведінка ємності пояснюється впливом УЗ на електронну будову матеріалів.

2. Ультразвукове опромінення змінює і фрактальну будову вугільних матеріалів, роблячи її залежною від розміру частинок і через неї УЗ впливає на розподіл пор за розміром і перколяційну провідність.

3. Гостьовий літій локалізується у ван-дер-ваальсовій щілині тальку, призводячи до зменшення ширини забороненої зони на 2,02 еВ та значного зростання енергії Фермі, що покращує термодинамічні і кінетичні параметри подальшого інтеркаляційного струмоутворення.

4. Вплив УЗ опромінення на ефективність Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення в тальку та пірофіліті також залежить від розміру частинок мінералів, середовища впливу і може стимулювати структурні зміни, впливати на енергетичний електронний стан, міняти енергію взаємодії в системі гість–господар. УЗ опромінення пірофіліту як в 1 М $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні, так і в гептані розширює область ($x > 0,3$) аномальних значень коефіцієнта дифузії літію ($\sim 10^{-5}$ см²/с) на всю досліджену концентраційну вісь x , що не має аналогу серед інших відомих катодних матеріалів. Теоретичні розрахунки в рамках нелінійно дифузійно-деформаційної моделі підтвердили експериментально отримане зростання коефіцієнта дифузії літію в тальку.

5. Ультразвукове і мікрохвильове опромінення напівпровідникових неорганічно/органічних наногібридизованих структур суттєво впливає на процеси струмопроходження у них. Зокрема, УЗ опромінення $GaSe<PK>$ більше, ніж на порядок підвищує густину станів на рівні Фермі з одночасним суттєвим зменшенням розкиду пасткових центрів, а для наногібриду $MCM-41<PK>$, як і мікрохвильове електромагнітне опромінення підвищує діелектричну проникність у низькочастотній області від $\sim 3 \cdot 10^6$ до гігантського, $3 \cdot 10^8$, значення з одночасним зменшенням тангенса кута втрат (< 1). Таке поєднання відкриває шлях для створення квантових акумуляторів електричної енергії. Мікрохвильове і УЗ опромінення спричиняє ефект „від’ємної” ємності – індуктивності в наноструктурах $GaSe<PK>$ та $MCM-41<PK>$, відповідно.

б. Згідно теоретичного аналізу, явище струмоутворення в наноструктурах істотно і неординарним чином залежить від енергії бомбардувального електрона, електронної будови структури, сформованої геометрією і складом самої наноструктури та присутністю в ній інтеркальованого атома чи дією УЗ на неї. Коли енергія бомбардувального електрона є нижчою потенціалу, створеного інтеркальованим атомом, збільшення ширини ями призводить до монотонного падіння тунелювання, що пояснює зменшення тангенса кута втрат у наногібридизованих структурах.

Список основних опублікованих праць за темою дисертації

1. **Balaban, O. V.** Mechanical effect of ultrasound in microscopic object with nanoscale pores / **O. V. Balaban**, B. A. Lukiyants // *Physics and chemistry of solid state*. – 2013. – V. 14, №3. – P. 476–480.
2. Біщанюк, Т. М. Формування та властивості інтеркалатних наноструктур конфігурації неорганічний напівпровідник/сегнетоелектричний рідкий кристалл / Т. М. Біщанюк, **О. В. Балабан**, І. І. Григорчак, А. В. Фечан // *Фізична інженерія поверхні*. – 2013. – Т. 11, № 1. – С. 91–96.
3. **Балабан, О. В.** Вплив ультразвукової обробки на властивості пірофіліту та термодинамічні і кінетичні закономірності його інтеркаляції літієм / **О. В. Балабан**, І. І. Григорчак, А. І. Кондир // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 103–110.
4. **Балабан, О. В.** Вплив інтеркальованого літію на електронну структуру тальку / **О. В. Балабан**, Б. А. Лукіянець, С. В. Сиротюк // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2014. – Т. 69, № 3/5.– С.15–19.
5. Bishchaniuk, T. M. Electronic processes and energy storage in inorganic/organic nanohybrids / T. M. Bishchaniuk, **O. V. Balaban**, R. Ya. Shvets, I. I. Grygorchak, A. V. Fechan, B. A. Lukiyants, F. O. Ivashchyshyn // *Molecular crystals & liquid crystals*. – 2014. – V. 589, № 3. – P. 132–140.
6. **Балабан, О. В.** Ультразвукова модифікація електродних матеріалів сеперконденсаторів / **О. В. Балабан** // *Фізична інженерія поверхні*. – 2014. – Т. 12, № 2.– С. 162–167.
7. **Balaban, O. V.** The ultrasonic modification of thermodynamic and kinetic regularity of lithium intercalation in talc / **O. V. Balaban**, I. I. Grygorchak, R. M. Peleshchak, O. V. Kuzyk, O. O. Dan'kiv // *Progress in natural science: materials international*. – 2014. – V. 24, №4. – P. 397–404.
8. **Balaban, O. V.** Size effects at ultrasonic treatment of nanoporous carbon and improved characteristics of supercapacitors on its base / **O. V. Balaban**, B. Ya. Venhryn, I. I. Grygorchak, S. I. Mudry, Yu. O. Kulyk, B. I. Rachiy, R. P. Lisovskiy // *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*. – 2014. – V. 12, №2. – P. 225–238.
9. Grygorchak, I. I. New materials for „quantum” storage of electric power / I. I. Grygorchak, B. A. Lukiyants, **O. V. Balaban**, T. M. Bishchaniuk, R. Ya. Shvets // *Materials science in semiconductor processing*. – 2014. – V. 26. – P. 690–694.
10. Ivashchyshyn, F. O. The thermo- and magnetogalvanic phenomena in nanohybrid clathrates and their practical application / F. O. Ivashchyshyn, T. M. Bishchaniuk, **O. V.**

Balaban, I. I. Grygorchak // Proceedings of the intern. conference Nanomaterials: applications and properties. – 2014. – V. 3, №2. – P. 02NNSA11–02NNSA13.

11. **Балабан, О. В.** Вплив ультразвукового опромінення на структуру та фізико-хімічні властивості вуглецевих матеріалів різної природи / **О. В.Балабан**, Б. Я. Венгрин // 68-а студ. наук.-техн. конф. Національного університету „Львівська політехніка”, жовтень-листопад 2010.: тези доп. – Львів. 2010. – С. С. 158–159.
12. **Балабан, О. В.** Механічна дія ультразвуку на наночастинки / **О. В.Балабан**, Б. А. Лукіянець, Б. Я. Венгрин // X Відкрита наук. конф. ІМФН, 17-18 травня 2012.: тези доп. – Львів. 2012. – С. С.5–С.6.
13. **Балабан, О. В.** Прояви впливу ультразвуку на характеристики вуглецевих матеріалів / **О. В.Балабан**, Б. Я. Венгрин // Матеріали всеукр. наук. конф. „Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики”, 20-22 вересня 2012.: тези доп. – Тернопіль. 2012. – С. 134–136.
14. Біщанюк, Т. М. Формування та властивості інтеркалаткних наноструктур конфігурації неорганічний напівпровідник/сегнетоелектричний рідкий кристал / Т. М. Біщанюк, **О. В. Балабан**, І. І. Григорчак // Матеріали всеукр. наук. конф. „Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики”, 20-22 вересня 2012.: тези доп. – Тернопіль. 2012. – С. 62–64.
15. **Balaban, O.V.** Dimensional effects of ultrasound treatment on the thermodynamic and kinetic parameters of Li-intercalation current formation in the talc / **O. V. Balaban, I. I. Grygorchak** // XIV Intern. Conf. „Physics and technology of thin films and nanosystems”, 20-25 may 2013.: book of abst. – Ivano-Frankivsk. 2013. – P. 234.
16. Bishchaniuk, T. M. Electronic processes and energy storage in nonorganic/organic nanohybrid / Т. М. Bishchaniuk, **O. V. Balaban**, R. Ya. Shvets, A. V. Fechan, I. I. Grygorchak, B. A. Lukiyanyets // IX Intern. Conf. „Electronic processes in organic materials”, 20-24 may 2013.: book of abst. – Lviv. 2013. – P. 55–56.
17. Grygorchak, I. I. Physical and technological bases of energy storage at the quantum level. Quantum batteries and spin capacitors / I. I. Grygorchak, **O. V. Balaban**, T. M. Bishchaniuk, R. Ya. Shvets // Symposium on nanostructured materials NANO 2013, 21-22 may 2013.: book of abst. – Rzeszow. 2013. – P. 43–44.
18. **Балабан, О. В.** Розмірні ефекти впливу ультразвуку на властивості вуглецевих суперконденсаторів / **О. В.Балабан**, І. І. Григорчак // VI Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників, 30.09 -4.10 2013.: тези доп. – Чернівці. 2013. – С. 322–323.
19. **Balaban, O.V.** Stable state of the Li atom in the talc structure / **O. V. Balaban**, B. A. Lukiyanyets, S. V. Syrotyuk // VII Intern. workshop „Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials”, 8-12 june 2014.: book of abst. – Lutsk-lake „Svityaz”. 2014. – P. 11–14.
20. **Balaban, O.** Model analysis of changes in low-dimensional objects caused by external factors / **O. Balaban**, B. Lukiyanyets, I. Grygorchak // VI Ukrainian-polish scientific and practical conference EIIT-2014, 27-31 august 2014.: book of abst. – Lviv-Chynadiyevo. 2014. – P. 238–239.

Анотація

Балабан О. В. Ультразвукова модифікація низькорозмірних пористих та шаруватих структур і їхніх інтеркалатів для пристроїв накопичення енергії. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. Національний університет „Львівська політехніка” Міністерство освіти і науки України, Львів, 2015.

Розглядаються матеріали, придатні до високоємного накопичення енергії в сучасних пристроях, альтернативних до традиційних. Серед них: вугільні матеріали (на основі деревини, абрикосових кісточок, лляних волокон), природні мінерали (тальк та пірофіліт), шаруватий напівпровідник *GaSe* та сотова структура *MCM-41*, інтеркальований та інкапсульований сегнетоелектричним рідким кристалом (*PK*), відповідно. Встановлено, що ультразвукове опромінення є ефективним засобом цілеспрямованого модифікування низки характеристик цих матеріалів. Комплексні дослідження (комп'ютерне моделювання, теоретичний аналіз процесів на основі класичних та квантових підходів, термодинамічний аналіз за методом ЕРС, імпедансна спектроскопія, метод малокутового рентгенівського розсіювання, комбінаційного розсіювання світла, циклічна вольтамперометрія) виявили істотне зростання питомої ємності суперконденсаторів на основі вугільних матеріалів; зміну фазового складу інтеркальованих пірофіліту та тальку, енергетичного спектру електронів; досягнення аномально високого значення коефіцієнта дифузії; підвищення потужнісних характеристик первинних джерел живлення під дією ультразвуку. Його дія спричиняє надвисокі значення діелектричної проникності при низькому значенні тангенса кута втрат в наногібридах *GaSe(PK)* та *MCM-41(PK)*. Встановлено механізми, відповідальні за ефекти ультразвукового модифікування та інтеркаляції.

Ключові слова. *Наноматеріали, мінерали, MCM-41, GaSe, суперконденсатор, ультразвук, інтеркаляція, тунелювання.*

Аннотация

Балабан О. В. Ультразвуковая модификация низкоразмерных пористых и слоистых структур и их интеркалатов для устройств накопления энергии. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. Национальный университет „Львовская политехника”, Министерство образования и науки Украины, Львов, 2015.

Рассматриваются материалы, пригодные к высокоемкому накоплению энергии в современных устройствах, альтернативных традиционным. Среди них: угольные материалы (на основе древесины, абрикосовых косточек, льняных волокон), природные минералы (тальк и пирофиллит), слоистый полупроводник *GaSe* и сотовая структура *MCM-41*, интеркалированный и инкапсулированный сегнетоэлектрическим жидким кристаллом (*ЖК*), соответственно. Установлено, что ультразвуковое облучение является эффективным средством целенаправленной

модификации ряда характеристик этих материалов. Комплексные исследования (компьютерное моделирование, теоретический анализ процессов на основе классических и квантовых подходов, термодинамический анализ, импедансная спектроскопия, метод малоуглового рентгеновского рассеяния, комбинационного рассеяния света, циклическая вольтамперометрия) обнаружили существенный рост удельной емкости суперконденсаторов на основе угольных материалов; изменение фазового состава интеркалированного пирофиллита и талька, энергетического спектра электронов; достижение аномально высокого значения коэффициента диффузии; повышение мощностной характеристики первичных источников питания под действием ультразвука. Его действие вызывает сверхвысокие значения диэлектрической проницаемости при низком значении тангенса угла потерь в наногибридах *GaSe*<ЖК> и *MCM-41*<ЖК>. Установлены механизмы, ответственные за эффекты ультразвуковой модификации и интеркаляции.

Ключевые слова. *Наноматериалы, минералы, MCM-41, GaSe, суперконденсатор, ультразвук, интеркаляция, туннелирование.*

Abstract

Balaban O. V. Ultrasonic modification of porous low-dimensional and layered structures and their intercalates for energy storage devices. - Manuscript.

Thesis on search of the scientific degree of candidate of technical sciences, speciality 01.04.07 – solid state physics. Lviv Polytechnic National University, The Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2015.

Materials, alternative to traditional ones, suitable for high-capacity energy storage in modern devices were considered. Carbon materials (based on wood, fruit seeds and flax fibers), natural minerals (talc and pyrophyllite), layered semiconductor of *GaSe*, intercalated by the ferroelectric liquid crystal (*LC*), and cellular structure *MCM-41*, encapsulated by *LC*, belong to them. Technology of the ultrasonic treatment was detected to be an effective way of purposeful modification of these materials. Complex studies such as computer simulation, micro- and macroscopic theoretical analysis, thermodynamic analysis, based on electromotive force method, impedance spectroscopy, small-angle X-ray scattering method, Raman scattering, cyclic voltammetry were used in the work. They discovered: 1) changes in the phase composition of intercalated pyrophyllite and talc and in electron spectrum; 2) anomalous high value of the diffusion coefficient; 3) the power characteristics increase in the primary power sources under ultrasonic influence. It causes extremely high value of the dielectric permeability at low loss tangent in *GaSe*<*LC*> and *MCM-41*<*LC*> nanohybrid. It was found that the significant increase in capacitance of supercapacitors on the carbon materials base caused by both the ultrasonic crush influence and changes in porosity and a shift of Fermi level position. On basis of classical and quantum-mechanical models the theoretical studies of the described effects, initiated by the ultrasonic treatment, were presented.

Keywords. *Nanomaterials, minerals, MCM-41, GaSe, supercapacitor, ultrasound, intercalation, tunneling.*