

Міністерство освіти і науки України
Національний університет „Львівська політехніка”

САДОВА МАРІЯ МИХАЙЛІВНА

УДК 538.971:621.311.6:541.136.88

**МОДИФІКУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО СТАНУ НАНОПОРИСТОГО
БІОВУГЛЕЦЮ ДЛЯ АДСОРБЕНТІВ І ЕЛЕКТРОДІВ
СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Бордун Ігор Михайлович,
Національний університет „Львівська політехніка”,
доцент кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Будзуляк Іван Михайлович,
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника,
професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій

доктор технічних наук
Круковський Семен Іванович,
Науково-виробниче підприємство «Електрон-Карат»,
начальник відділу

Захист відбудеться ”24” травня 2018 р. о 16:30 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті „Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, ауд. 226 головного корпусу.

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

Автореферат розісланий ”23” квітня 2018 р.

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



Д.М. Заячук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Бурхливий розвиток технологій, заснованих на використанні високопористих матеріалів, визначив першочергові завдання сьогодення в цій галузі. Насамперед, це підвищення енергоємнісних та потужнісних характеристик електрохімічних джерел живлення та суперконденсаторів, комплексне очищення як питної води, так і стічних вод, газових викидів. Все це вимагає нових підходів та методів створення промислових адсорбентів та матеріалів із розвиненою поверхнею. Не варто забувати і про раціональний підхід до використання природних ресурсів, а також застосування процесів рекуперації вуглеводнів. Одним із оптимальних способів розв'язання означених завдань може стати комплексне використання активованого вугілля (АВ), одержаного внаслідок карбонізації та активації матеріалів рослинного походження, перш за все – відходів переробки сільськогосподарської продукції та харчової промисловості.

В Україні щорічно утворюється велика кількість таких відходів: кісточки фруктових дерев, винограду, шкарлупа горіхів, кукурудзи тощо. Основний метод їх переробки – спалювання, що не лише забруднює довкілля, але і не дає можливості отримувати нову продукцію. Власне це породжує необхідність розвитку досліджень, покликаних утилізувати такі відходи, наприклад, шляхом карбонізації та одержання АВ. Аналогічні завдання не менш актуальні й у інших країнах світу, про що свідчить значна кількість публікацій, присвячених утилізації сільськогосподарських відходів для одержання активованих вуглецевих матеріалів. Роботи, проведені науковими колективами під керівництвом проф. Григорчака І.І., Остафійчука Б.К. (Україна), Центено Т.А.(Італія), Іоанідоу О. (Греція) показали, що потенціальні можливості наноструктурованих вуглецевих матеріалів, синтезованих з рослинної сировини, є не лише надзвичайно високими, але часто переважають матеріали, одержані за традиційною технологією з хімічної сировини, за екологічними, економічними та якісними показниками. Недоліком основних методів активаційної карбонізації є висока зольність та низька сорбційна активність отримуваного вугілля. Тому на чільне місце в технологічних процесах виходять методи модифікації одержаних біовуглеців. Для модифікації найчастіше застосовують різні кислоти та термооброблення за підвищених температур у контрольованих атмосферах. Однак, такі методи модифікації енергозатратні та екологічно небезпечні. Тому безреагентні методи впливу на речовину є суттєво перспективнішими. Серед них провідне місце належить ультразвуковим (УЗ) технологіям, оскільки УЗ коливання активно діють на тепло- і масообмінні процеси в рідинах, на структуру, фракційний склад і властивості твердих тіл, на швидкість і якість хімічних реакцій.

У контексті загальнодержавного значення розвиток технологій одержання недорогих високопористих матеріалів на основі переробки відходів рослинного походження дасть можливість не лише зменшити навантаження на довкілля, але і забезпечити потреби держави у якісному АВ, відмовившись від дорогого імпорту. Очевидно, що досягнення успіху на цьому шляху можливе лише за умови глибокого розуміння процесів, що відбуваються у біоматеріалах у процесі синтезу та післясинтезного модифікування. А це, своєю чергою, вимагає пошуку рослинної

сировини, яка би забезпечувала АВ з неординарними ємнісними чи/і адсорбційними характеристиками, оптимізації способів його модифікування, а також комплексних досліджень його структури та фізико-хімічних властивостей. Саме цим важливим питанням і присвячена дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації відповідає науковому напрямку „Нанотехнології і наноматеріали для потреб електроніки та високоємних накопичувачів енергії” кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства. Дисертація виконана в межах науково-дослідних робіт: „Нанотехнології і наноматеріали для потреб електроніки та високоємних накопичувачів енергії” (№ 0114U001695), а також „Фізико – хімічні методи водопідготовки для технологічних процесів та модифікації матеріалів” (№ 0113U005278).

Мета та завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи - розроблення фізико-технологічних засад формування нанопористих біовуглецевих структур, знаходження умов УЗ модифікування їх енергетичної домішкової топології і фрактальної будови, скеровані на підвищення адсорбційної здатності та/і ефективності ємнісного накопичення енергії на їх межі з електролітом, з'ясування основних закономірностей поляризаційних і сорбційних процесів до і після УЗ опромінення.

Для досягнення мети було сформульовано та вирішено наступні **завдання**:

- вибір сировини рослинного походження та синтез нанопористого АВ з неї;
- дослідження структури подвійного електричного шару (ПЕШ), що утворюється на межі синтезованого біовуглецю з електролітом і встановлення механізмів накопичення заряду в ньому;
- знаходження умов та режимів УЗ впливу на АВ для підвищення адсорбційної здатності та ефективності ємнісного накопичення енергії;
- дослідження впливу УЗ опромінення на поляризаційні властивості вуглецевих матеріалів з рослинної сировини при їх використанні як основного компоненту електродів симетричних і несиметричних суперконденсаторів;
- встановлення зв'язку між особливостями структури рослинної сировини та характером і ефективністю впливу УЗ опромінення на властивості синтезованого з неї нанопористого біовуглецю;
- розроблення способу визначення характеристик поверхні нанопористих вуглецевих матеріалів на основі адсорбції барвників з водних розчинів;
- виготовлення дослідних зразків суперконденсаторів та їх випробування;
- проведення адсорбційних досліджень одержаного АВ для вирішення екологічних завдань, зокрема очистки навколишнього середовища від нафтових забруднень.

Об'єкт дослідження – нанопористе активоване вугілля, отримане активаційною карбонізацією рослинної сировини до та після УЗ опромінення, сорбенти та суперконденсатори на їх основі.

Предмет дослідження – структура, поляризаційні та сорбційні властивості нанопористих біовуглеців та вплив на них УЗ опромінення у кавітаційному та докавітаційному режимах.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань нами було використано прецизійну порометрію, рентгенівську дифрактометрію, метод

малокутового розсіяння рентгенівських променів (МРРП), скануючу електронну мікроскопію, метод рентгенівського мікроаналізу, титриметричний метод визначення складу поверхні, метод адсорбції барвників з водних розчинів, імпедансну спектроскопію, циклічну вольтамперометрію та хронопотенціометрію.

Наукова новизна отриманих результатів.

Уперше:

- встановлено, що серед харчових біопрекурсорів для синтезу нанопористого вуглецю власне стовбури і листя кукурудзи та буряковий жом після активаційної карбонізації формують електронну структуру і фрактальну будову, придатну до УЗ модифікації, що забезпечує не тільки значне підвищення сорбційної ємності біовуглецю чи ефективності ємнісного накопичення на його межі з електролітом, але і їх функціональну гібридизацію.

- з'ясовано, що УЗ опромінення активованого вуглецю зі стовбурів і листя кукурудзи та з бурякового жому призводить до суттєвого росту густини станів на рівні Фермі з одночасною асиметризацією ширини області просторового заряду у твердій фазі при катодній і анодній поляризаціях, забезпечуючи надвисокоємнісне (214 Ф/г) накопичення заряду у від'ємній області потенціалів.

- виявлено, що максималізація зарядонакопичувальної ємності нанопористих вуглеців після модифікації може мати місце виключно за рахунок зміщення рівня Фермі (викликаного УЗ опроміненням) в енергетичну область з підвищеною густиною станів делокалізованих електронів без помітних змін площі поверхні сорбційних пор.

- доведено, що оцінювання питомої площі поверхні вуглецевих сорбентів у широких межах (від 30-40 м²/г до 2000 м²/г) з урахуванням додаткового її параметра – гідрофільності, можна проводити на основі ізотерм адсорбції метиленового синього з його водних розчинів.

Практичне значення одержаних результатів полягає:

- у можливості застосування розроблених методик одержання і модифікування нанопористих біовуглеців при виготовленні суперконденсаторів та як високоефективних сорбентів. При цьому особлива практична цінність зумовлена функціональною гібридизацією обидвох спроможностей;

- сформовані нанопористі біовуглеці зі суттєво збільшеною порівняно з ринковими матеріалами питомою ємністю (до 179 Ф/г) можуть бути безпосередньо впроваджені в серійне виробництво замість тих, які зараз застосовуються, зі значними економічною і екологічною вигодами;

- знання встановлених механізмів змін електронної енергетичної топології та фрактальної будови нанопористих біовуглеців внаслідок їх УЗ модифікацій та виявлена асиметризація динамічної вольтамперограми дає змогу їх ефективного застосування в несиметричних молекулярних накопичувачах енергії;

- висока сорбційна здатність синтезованих біовуглеців дозволяє їх використання як ефективних сорбентів широкого спектру нафтопродуктів.

Особистий внесок здобувача. У всіх наукових роботах, опублікованих разом із співавторами, автор дисертації безпосередньо брала участь у постановці задач, проведенні експериментальних та теоретичних досліджень, обробці, аналізі, інтерпретації результатів, формулюванні висновків робіт. Зокрема, самостійно

провела усі технологічні роботи по виготовленню експериментальних зразків та електрохімічних комірок, нею самостійно проведені хронопотенціографічні, вольтамперометричні та імпедансні вимірювання; розроблена технологія УЗ обробки у кавітаційному та докавітаційному режимах, проведено обробку вугілля електрохімічно активованими (ЕХА) розчинами, досліджено властивості поверхні одержаних активованих вуглеців та їхні адсорбційні властивості.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, які представлені в дисертації, доповідались та обговорювались на наукових семінарах кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства НУ „Львівська політехніка”, VII-ій Українсько-польській науково-практичній конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2015) (Львів-Чинадієво, 2015), Науково-технічній конференції «Мікро- і нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (Львів, 2015), International scientific conference “New trends in the ecological and biological research” (Presov, Slovak republic, 2015), 6 Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості» (Крушвіца, Польща, 2016), 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016 “Ecology and environmental protection” (Albena, Bulgaria, 2016), 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016 “Green Extended Scientific Sessions” (Vienna, Austria, 2016), VIII-ій Українсько-польській науково-практичній конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2016) (Львів-Чинадієво, 2016), IX-ій Українсько-польській науково-практичній конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2017) (Львів-Чинадієво, 2017), 9th International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications (IDAACS) (Bucharest, Romania, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 20 праць, зокрема 7 статей: 5 – у наукових фахових виданнях України, з яких 1 стаття входить до наукометричних баз даних Scopus; 2 статті у наукових періодичних виданнях інших держав; 12 доповідей на конференціях; 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Основна частина має 120 сторінок, 18 таблиць та 33 рисунки. Список використаної літератури містить 159 джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання 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 кількість публікацій.

У **першому розділі** проаналізовано сучасний стан досліджень, пов’язаних із одержанням, модифікацією і застосуванням активованих вуглецевих матеріалів, одержаних з рослинної сировини. Особлива увага приділена методам модифікації структури вуглецевих матеріалів, особливо детально описано фізичні процеси у твердому тілі під дією УЗ та технічне застосування УЗ опромінення. Відзначено, що методи модифікації дозволяють контролювати змінювати структуру АВ, однак до кінця не з’ясованим залишається вплив УЗ обробки на стан поверхні пор

вуглецевого матеріалу, а також зміна його електронної будови. Адсорбційні властивості вуглецевих матеріалів розглянуто з точки зору завдань екології, у першу чергу – для очистки водних розчинів. Поляризаційні властивості біовуглецевих матеріалів розглянуто при використанні їх у якості матеріалів для виготовлення електродів суперконденсаторів. Вказано, що багато промислових зразків АВ виготовляється із синтетичних смол, а це не лише здорожує виробництво, але і не робить його екологічним. Показано, що біовуглеці мають перспективу замінити такий тип вугільних матеріалів, однак вони потребують додаткового модифікування. Пошук методу модифікування, який би володів ефективністю для вирішення широкого спектру задач застосування АВ і є головною метою даної роботи.

Перший розділ завершується висновками і завданнями дослідження.

У **другому розділі** приведені методики одержання, модифікації та дослідження вуглецевих матеріалів, які використовувались при виконанні дисертації, а саме:

- методика вибору сировини рослинного походження для отримання АВ. Піроліз сировини та активацію водяною парою проведено у трубчастому реакторі з неіржавіючої сталі при температурі 800 ± 5 °С;
- методика УЗ модифікування АВ. Для досліджень відбирали фракцію вугілля з розміром частинок 80–90 мкм, яке поміщали в УЗ реактор. УЗ обробку у докавітаційному режимі здійснювали у реакторі на основі сферичного резонатора, виготовленого з кераміки марки ТБК-3, а у кавітаційному – в реакторі УЗ установки ВАКУ-9050;
- методика модифікування поверхні АВ ЕХА розчинами. Для дослідження було використано розчини хлориду калію марки о.с.ч. у дистильованій воді з концентрацією від 0,005 до 0,1 г/л;
- електрохімічні методи: імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціографія. Імпедансні вимірювання виконували в частотному діапазоні $10^{-2} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу Autolab PGSTAT-100 з модулем FRA-2. Основна задача досліджень полягала у побудові імпедансних моделей та відповідних їм еквівалентних схем. Комп'ютерна параметрична ідентифікація давала значення параметрів цієї моделі, які відображають основні електрофізичні і хімічні процеси у досліджуваних об'єктах;
- скануюча електронна спектроскопія, рентгенодифракційний аналіз та метод МРРП, ізотермічна адсорбція/десорбція азоту, які дають інформацію про внутрішню та зовнішню будову і пористу структуру вуглецевих матеріалів;
- титриметричний аналіз за Боемом та аналіз гідрофільних/гідрофобних властивостей поверхні вуглецевих матеріалів, які дозволяють встановити кількісний склад кисневмісних поверхневих груп та оцінити здатність досліджуваних матеріалів до адсорбції з водних розчинів та водних електролітів суперконденсаторів;
- адсорбційні методи, які проводилися як з барвником метиленовим синім, так і з різними нафтопродуктами. Дослідження адсорбції метиленового синього проведено за методикою згідно з ГОСТ 4453–74 з використанням однопроменевого спектрофотометра СФ-46 на довжині хвилі 660 нм.

У **третьому розділі** проаналізовано як структуру вихідної сировини, так і отриманого з неї нанопористого вугілля.

Рентгенівськими методами досліджено структурні характеристики біовуглецю, вихідними матеріалами для якого були відходи переробки кукурудзи – качани (АВК), листки (АВЛ), стебла (АВС) і сухий буряковий жом (АВЖ).

Відходи переробки сільгосппродукції, які використовували у даному дослідженні, мають різну вихідну структуру. І якщо стебла та листки кукурудзи є достатньо однорідними за будовою, то про качани цього сказати не можна. Як видно з рис.1 а, на якому наведено електронну фотографію зрізу качана, його структура змінюється при переході від зовнішньої твердої оболонки до внутрішньої високопористої частини. Однак після карбонізації та активації водяною паром подрібнене вугілля АВК з качана кукурудзи є досить однорідним (рис.1 б).

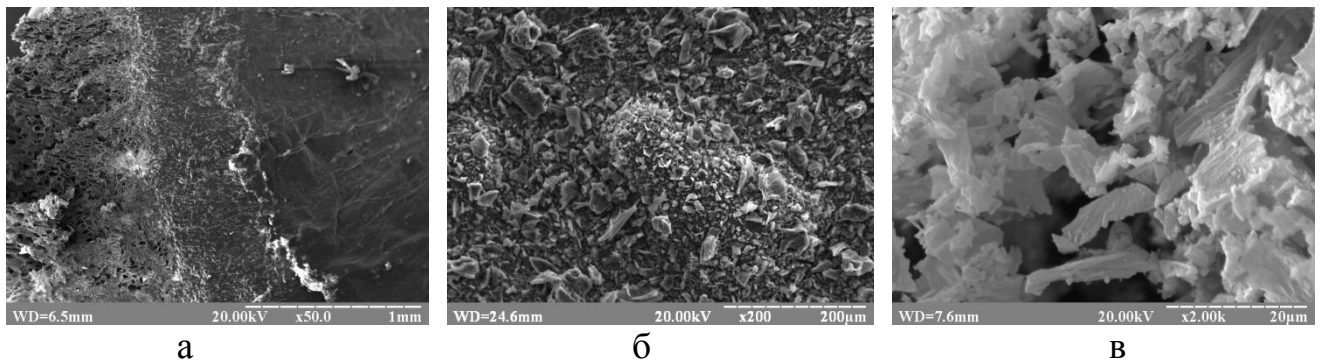


Рис.1. Електронні фотографії зрізу качана кукурудзи (а), нанопористих біовуглеців АВК (б) та АВЖ (в).

Рентгенівські дифрактограми досліджуваних матеріалів показані на рис. 2. Як видно, на дифрактограмах усіх матеріалів спостерігаються широкі дифузні максимуми, що свідчить про аморфну структуру зразків. Для порівняльного аналізу на рис. 2 наведено положення рефлексів полікристалічного графіту, що відповідають тривимірній (002) та двовимірній (100), (110) дифракції від графенових шарів. Можна виокремити ряд характерних особливостей дифракційних спектрів:

- 1) суттєве розмивання максимумів, близьких за положенням до рефлексів полікристалічного графіту;
- 2) зміщення основного максимуму в бік менших кутів розсіяння відносно рефлекса (002);
- 3) монотонне підвищення інтенсивності фонового розсіяння у ділянці малих кутів розсіяння.

Поява інтенсивного дифузного максимуму поблизу лінії (002) графіту свідчить про формування графітоподібних нанокристалітів, що містять декілька паралельних графенових шарів. Зсув максимуму в бік менших кутів розсіяння зумовлений збільшенням міжшарової відстані внаслідок послаблення взаємодії Ван-дер-Ваальса, що викликано азимутальною розорієнтацією сусідніх шарів один відносно одного. Водночас, на дифрактограмах зразків присутні асиметричні за формою дифузні максимуми, локалізовані поряд ліній (100) та (110) графіту. Слід відзначити зміщення положень максимумів у бік більших кутів розсіяння відносно ліній (100) та (110), що викликає зменшення відповідних міжплощинних відстаней (табл. 1).

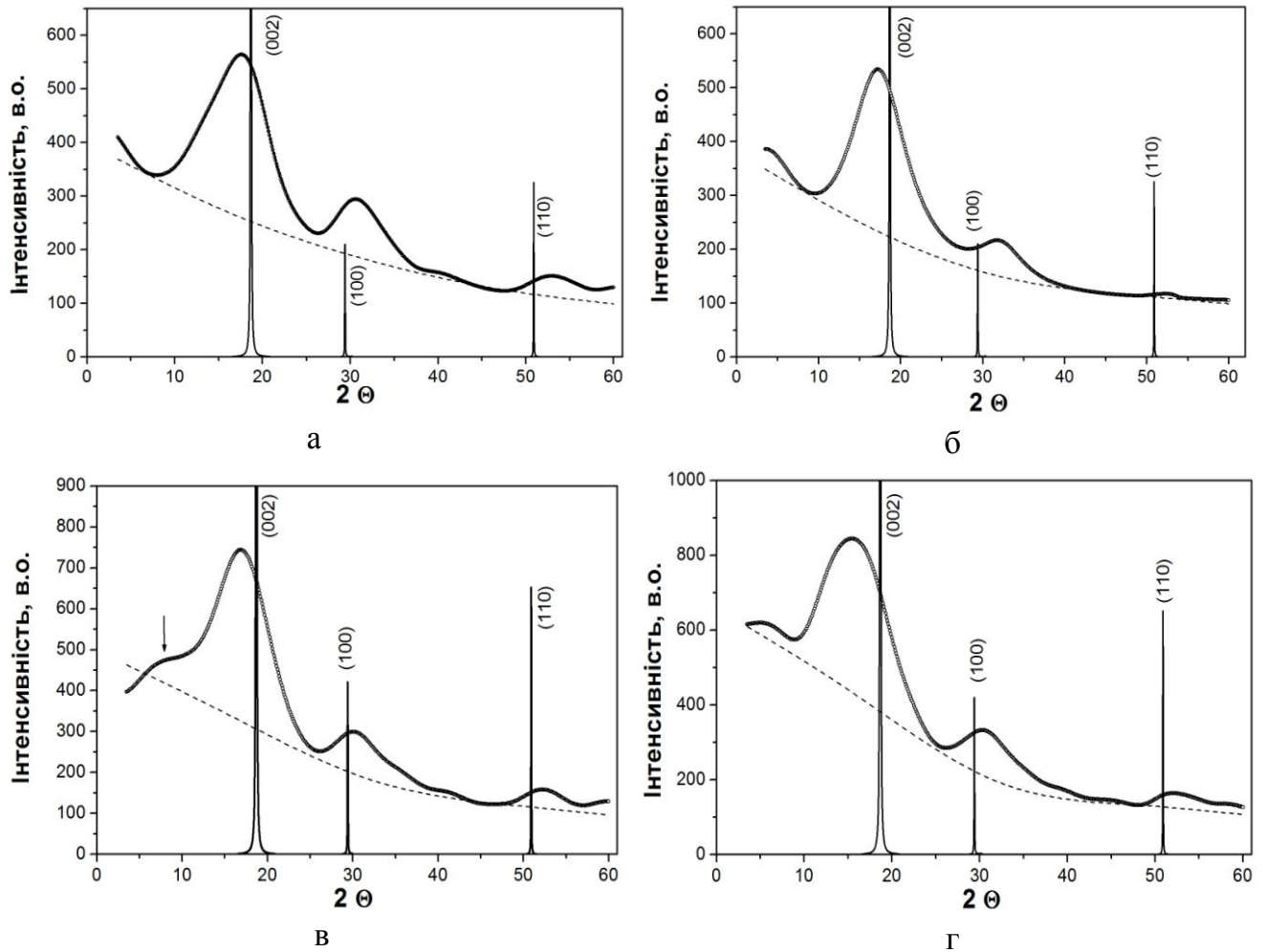


Рис. 2. Дифракційні спектри АВЖ (а), АВС (б), АВЛ (в) і АВК (г)
(пунктирна лінія відповідає інтенсивності фонового розсіяння).

Для визначення характерних розмірів наноструктурних фаз використовували формулу Селякова – Шерера, записану у вигляді:

$$L = k \cdot \frac{2\pi}{\Delta s_{(002)}}, \quad (1)$$

де $k = 1$ відповідає дифракції на тривимірних частинках (графітоподібні нанокристали) і стосується максимуму (002), та $k = 1,84$ для максимумів (100) та (110), пов'язаних з двовимірною дифракцією на окремих графенових шарах, $\Delta s_{(002)}$ - інтегральна півширина максимуму. Число паралельних шарів в нанокристалах оцінювали за формулою:

$$n = 1 + \frac{L_{002}}{d_{002}}. \quad (2)$$

Мікронеоднорідна будова досліджуваних матеріалів виявляється у формуванні графітоподібних та графенових нанокристалів, розподілених в аморфній фазі. Слід відзначити, що домінуючий внесок (від 75 до 82%) в кристалоподібну складову дають тривимірні графітоподібні кристаліти (табл. 1).

Оскільки отримане АВ характеризується розупорядкованою мікроструктурою, то більш детальну інформацію про його пористу структуру можна отримати з

використанням даних МРРП, яке дозволяє оцінити питому поверхню та розподіл пор.

Таблиця 1.

Структурні параметри вуглецевих матеріалів.

Зразок	(hkl)	d, нм	n	L, нм	X, в.о.
Графіт	(002)	0,337	-	-	-
	(100)	0,214	-	-	-
АВЖ	(002)	0,347	4	1,11±0,03	0,75
	(100)	0,205		2,24±0,02	0,25
АВС	(002)	0,358	4	0,97±0,03	0,82
	(100)	0,197		2,15±0,07	0,18
АВЛ	(002)	0,350	4	1,00±0,06	0,80
	(100)	0,208		2,91±0,05	0,20
АВК	(002)	0,388	3	0,86±0,05	0,78
	(100)	0,204		2,54±0,06	0,22

(X – внесок графітових (графенових) частинок в кристалічну складову матеріалу).

На рис. 3 а показано криві інтенсивності МРРП $I(s)$ досліджуваних зразків після введення колімаційної поправки на висоту приймальної щілини детектора, тобто переходу від щілинної до точкової колімації. Отримані спектри мають форму кривих, що монотонно спадають у всьому досліджуваному інтервалі кутів розсіяння. Така поведінка свідчить про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей (пор) і, відповідно, відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні.

В ділянці найменших кутів розсіяння виконується наближення Гіньє:

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

де R_g – радіус інерції розсіювальних частинок, $I(0)$ – інтенсивність розсіяння при $s = 0$. У логарифмічних координатах формула (3) набуде наступного вигляду:

$$\ln I(s) = \ln I(0) - \frac{1}{3}s^2 R_g^2 \quad (4)$$

Для монодисперсних систем залежність (4), побудована у координатах $\ln I(s) = f(s^2)$, матиме лінійний характер. На рис. 3 б наведено спектри МРРП досліджуваних зразків АВ у цих координатах. Як бачимо, усі криві мають суттєво нелінійний характер, що є властивим для полідисперсних систем з широким розподілом пор за розмірами.

Відомо, що інтенсивність розсіяння полідисперсною системою частинок (пор) безпосередньо пов'язана з об'ємною функцією розподілу їх розмірів:

$$I(s) = \int_0^{R_{\max}} i_o(sr) m^2(r) D_v(r) dr, \quad (5)$$

де $i_o(sr)$ – формфактор розсіяння, $m(r)$ – функція, що пов'язує ефективний розмір частинки та її об'єм, зокрема для сферичних частинок $m(r) = \frac{4}{3}\pi r^3$, $D_v(r)$ – об'ємна функція розподілу, R_{\max} – максимальний радіус частинки.

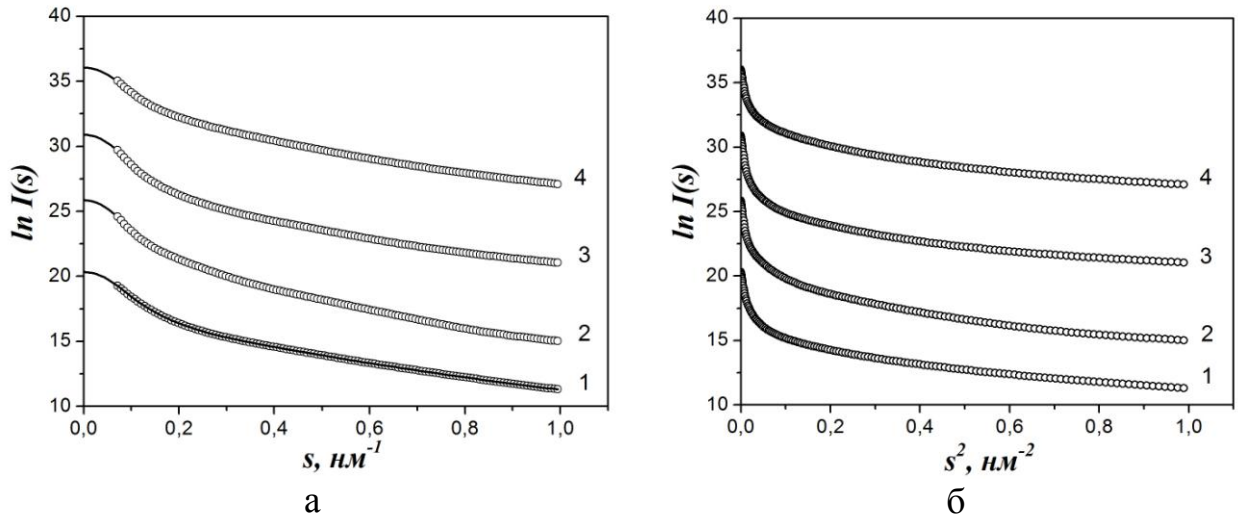


Рис. 3. Спектри МРПП, побудовані в координатах $\ln I(s) = f(s)$ (а) та $\ln I(s) = f(s^2)$ (б), 1 - АВЖ, 2 - АВК, 3 - АВЛ, 4 - АВС.

Кожна з кривих 2-4 зміщена вгору на 5 відн.од. відносно попередньої кривої.

Для визначення функції $D_v(r)$ з інтегрального рівняння (5) використовують метод непрямого Фур'є – перетворення. Даний метод було реалізовано в пакеті прикладних програм обробки даних МРПП GNOM. В роботі розрахунок функцій розподілу пор в досліджуваних матеріалах проводили в рамках моделі полідисперсних сферичних частинок (пор). Значення максимального радіуса пор R_{\max} підбирали таким, щоб забезпечити мінімальне відхилення модельної

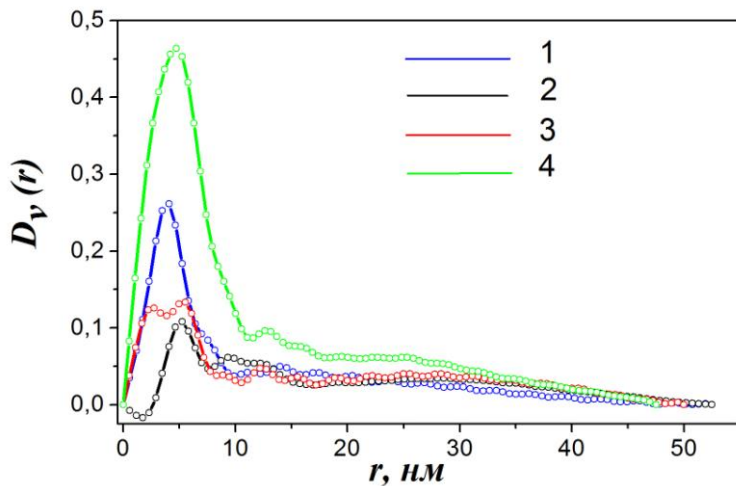


Рис. 4. Функції розподілу пор за розмірами.

1 - АВЖ, 2 - АВК, 3 - АВЛ, 4 - АВС.

спостерігається чітко виражений максимум при $r = 4,7$ нм. З рівняння (5) прослідковується пропорційна залежність між $I(s)$ та $D_v(r)$, тому можна стверджувати, що вугілля АВС відзначається найбільшою концентрацією мезопор.

Схожий розподіл радіусів пор спостерігається і для вугілля АВЖ. Видно, що основний внесок в пористий об'єм вносять пори радіусом 3,8 нм та мезопори з широким розподілом радіусів в інтервалі 10÷50 нм. У вугіллі АВК спостерігаємо більш розмитий розподіл розмірів пор з максимумами $r = 5,2$ нм, $r = 9,4$ нм,

інтенсивності розсіяння, розрахованої за формулою (5), від експериментальної інтенсивності розсіяння. Зокрема, на рис. 3 а суцільними лініями зображені модельні криві інтенсивності, які співпадають з експериментальними кривими у всьому кутовому інтервалі. Крім того, програма GNOM дозволяє екстраполяцією $I(s)$ визначити інваріанти розсіяння R_g та $I(0)$.

Розраховані функції розподілу пор досліджуваних видів АВ за розмірами зображені на рис. 4. Зокрема, для вугілля АВС

$r = 12,3$ нм та $r = 30,0$ нм. Отже, пористий об'єм даного зразку формується в основному порами більших розмірів порівняно з попередніми зразками.

Ще однією характеристикою пористої структури, що визначає адсорбційні властивості АВ, є питома площа поверхні та об'єм пор. Для їх розрахунку використано асимптотичну поведінку інтенсивності розсіяння, оскільки для $s \rightarrow \infty$ виконується співвідношення, відоме як закон Порода:

$$I(s) = I_\rho + \frac{K_p}{s^4}, \quad (6)$$

де I_ρ – постійна величина, яка характеризує внесок атомного розсіяння в інтенсивність малокутового розсіяння, а константа Порода K_p є пропорційною до повної площі поверхні пор. Результати обчислень наведено в табл. 2.

Таблиця 2.

Параметри пористої структури вуглецевих матеріалів

Зразок	w	ρ_m , г/см ³	V_p , г/см ³	S/m , м ² /г	r_p , нм	R_g , нм	$I(0), 10^{-10}$
АВС	0,66	0,64	1,56	617	4,7	25,7	0,14
АВЖ	0,52	0,91	1,10	342	3,8	26,2	0,07
АВЛ	0,61	0,74	1,35	409	2,5 5,4	27,6	0,12
АВК	0,57	0,81	1,23	165	5,2	28,4	0,11

(V_p – питоми об'єм, S/m – питома площа поверхні пор, r_p – радіус мезопор, R_g – радіус інерції, $I(0)$ – повна довжина розсіяння).

Четвертий розділ дисертації присвячений вивченню процесів адсорбції та аналізу поверхні нанопористих біовуглеців до та після модифікації за допомогою УЗ опромінення у кавітаційному та докавітаційному режимах.

Провівши УЗ опромінення у докавітаційному режимі суспензій із вмістом матеріалу 10 %, 20 % і 30 % при різних енергіях впливу, було визначено гранулометричний склад кожного зразка після оброблення ситовим методом. Отриманий фракційний склад зразків свідчить про ефективний вплив УЗ опромінення у докавітаційному режимі на подрібнення досліджуваного АВ. Ще ефективніше процес подрібнення проявляється при виникненні кавітації. При цьому гранулометричний склад подрібненого вугілля практично не залежить від часу подрібнення, тобто зберігаються наступні пропорції – 35-37% вугілля не подрібнюється, по 5-6% становлять фракції 63-80 мкм та менше 40 мкм, а решту – фракція 40-63 мкм.

З другого боку, УЗ вплив супроводжується появою продуктів сонохімічних реакцій, причому утворені вільні радикали та пероксид водню спричинюють окислювальну дію на модифіковану поверхню. Оскільки вуглець є неполярною речовиною, то окиснення поверхні вуглецевих матеріалів не впливає на адсорбцію неполярних речовин, і, отже, змочуваність ними вугілля. На відміну від цього, характер адсорбції полярних речовин, наприклад, водяної пари, істотно залежить від присутності хемосорбованого кисню чи кисневмісних поверхневих груп. Тому загальна величина доступних для заповнення рідиною пор АВ визначається шляхом вимочування у неполярній речовині, яка добре змочує поверхню.

Визначення такої загальної пористості було проведено за допомогою гептану, що дає змогу оцінити сумарний вміст як гідрофільних, так і гідрофобних пор у АВ.

У роботах, присвячених застосуванню адсорбентів у цукровій промисловості, зазначено, що вугілля марки Norit є одним з кращих серед вуглецевих адсорбентів. Крім того, вугілля цієї марки широко застосовується і для інших цілей, зокрема для виготовлення електродів суперконденсаторів. Тому порівняння гідрофільних властивостей синтезованого біовуглецю з різної сировини здійснювали з деревним вугіллям марки БАУ-А та вугіллям марок Norit DLC30 Supra і Norit DLC30 Super. У табл. 3 показано залежність частки гідрофільних пор порівняно з вільним об'ємом досліджуваних вуглецевих матеріалів як вихідних, так і після УЗ опромінення у кавітаційному режимі впродовж 10 хв.

Таблиця 3.

Гідрофільно-гідрофобні властивості АВ

Вид АВ	Заповнення вільного простору гептаном, %		Заповнення вільного простору водою, %		Гідрофільні пори, %		Гідрофобні пори, %	
	Вихідне	Після УЗ	Вихідне	Після УЗ	Вихідне	Після УЗ	Вихідне	Після УЗ
БАУ-А	69	96	37	88	53	88	47	12
Norit DLC30 Supra	80	89	50	67	63	76	37	23
Norit DLC30 Super	87	92	72	74	69	80	31	20
АВЖ	73	78	39	51	54	65	46	35
АВК	75	-	35	-	47	-	53	-
АВЛ	79	92	38	75	48	81	52	19
АВС	96	-	35	-	37	-	63	-

Оскільки за результатами попередніх експериментів сумарний об'єм пор залишився практично без змін, то наступним етапом досліджень було встановлення складу поверхневих груп і зміна їх кількості у процесі УЗ впливу. Для з'ясування цього було проведено титрування за методикою Боєма для визначення вмісту карбоксильних, лактонних та фенольних кисневмісних поверхневих груп. Встановлено, що найбільших змін зазнає вміст фенольних кисневмісних поверхневих груп, що, імовірно, є визначальною причиною зростання гідрофільності поверхні АВ.

Проведено аналіз сорбційної здатності вихідного та модифікованого АВ для різних видів нафтопродуктів – нафти, гасу та дизельного пального. Нафтопоглинання вивчали за допомогою таблеток, виготовлених з досліджуваного вугілля, і визначали його як відношення маси поглинутої речовини до маси вугілля, яка входила до складу таблетки:

$$\alpha = \frac{m_{\text{погл.}}}{m_{\text{вуг.}}} * 100\% \quad (7)$$

З рис. 5 видно, що сорбційна здатність до нафтопродуктів після УЗ впливу впродовж 10 хв на усі види АВ з рослинної сировини зростає, чого не можна сказати однозначно про вугілля марки Norit.

Сорбційна здатність, однак, залежить як від об'єму пор, так і від величини питомої площі поверхні, найпоширенішим методом визначення якої є метод

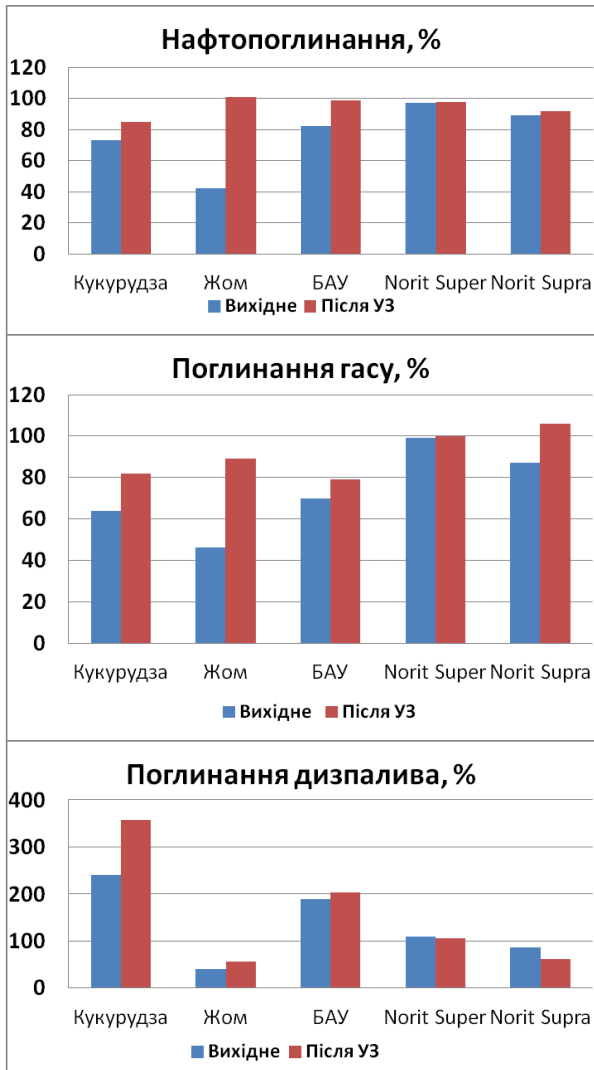


Рис. 5. Нафтопоглинання вихідного та модифікованого УЗ АВ.

адсорбції/десорбції азоту чи інертних газів. З точки зору об'єктивності одержуваних результатів і простоти реалізації викликає інтерес вивчення методу дослідження поверхні дисперсних матеріалів, який базується на застосуванні адсорбції з розчинів різних органічних речовин.

В даній роботі проведено ряд експериментів з визначення адсорбційних властивостей різних типів вуглецевих матеріалів за допомогою адсорбції метиленового синього та здійснено оцінку питомої площі поверхні з урахуванням гідрофільних властивостей цих матеріалів.

Величину адсорбції метиленового синього розраховували за різницею концентрацій до і після контакту впродовж 24 год з вугільним адсорбентом. Знаючи початкову концентрацію C_0 , рівноважну залишкову концентрацію розчину C_e , об'єм розчину V і масу адсорбенту m , можна обчислити адсорбовану кількість речовини q_e за формулою:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \% . \quad (8)$$

На основі отриманих величин адсорбції були побудовані ізотерми адсорбції $q_e(C_e)$, які наведено на рис. 6.

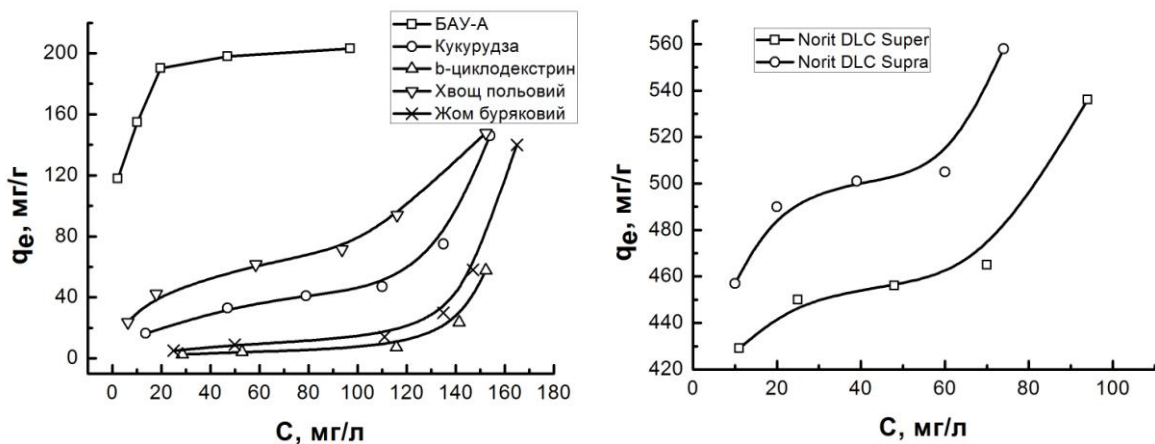


Рис. 6. Ізотерми адсорбції метиленового синього АВ, отриманим на основі різної вихідної сировини.

Аналізуючи рис. 6 можна сказати, що усі ізотерми належать до II типу ізотерм адсорбції. Це дозволяє використати модель Ленгмюра, яку описує рівняння:

$$q_e = q_m \frac{K_L(C_e/C_0)}{1 + K_L(C_e/C_0)}, \quad (9)$$

де q_m – максимальна величина адсорбції, K_L – стала рівноваги процесу взаємодії адсорбата з адсорбентом (стала Ленгмюра). Граничну кількість поглинутого барвника q_m пористою структурою вугілля можна визначити з аналізу лінійної апроксимації ізотерм адсорбції в координатах $1/q_e = f(1/C)$, але питання площі, яку займає одна молекула метиленового синього на поверхні матеріалу, є неоднозначним. Для аналізу наших даних було вибрано значення $1,06 \text{ нм}^2$, оскільки це значення має найбільше фізичне обґрунтування з точки зору процесу адсорбції, а саме воно враховує заряд молекули метиленового синього, орієнтацію її на поверхні, а також кулонівське відштовхування між молекулами. Виходячи з цього значення, було розраховано питоми площі поверхні різних видів вугілля (табл. 4).

Таблиця 4.

Результати розрахунків питомої площі поверхні різних адсорбентів

Вид активованого вугілля	Гідро-фільність, %	Гранична кількість поглинання q_m , мг/г	Площа поверхні S за формулою (4), м ² /г	Площа поверхні S з урахуванням гідрофільності, м ² /г	Площа поверхні S за БЕТ, м ² /г
АВК+АВЛ	48	58,1	112	233	235
Вугілля з β -циклодекстрину	26	18,3	35,1	135	150
Вугілля з хвоща польового	53	75,1	143,7	271	287
АВЖ (без активації)	54	11,7	22,5	41,7	37
Вугілля БАУ-А	53	169,5	325,4	614	683
Вугілля БАУ-А після УЗ 10 хв.	88	295,6	567,6	645	704
Norit DLC 30 SUPER	69	469,5	901	1306	1600
Norit DLC 30 SUPRA	63	689,7	1324	2101	1900

Як видно з табл. 4, при врахуванні гідрофільності можна з достатньо доброю точністю оцінювати значення величини питомої площі поверхні, оскільки усі розраховані значення є дуже близькими до отриманих за стандартною методикою адсорбції газів.

У п'ятому розділі представлено результати поляризаційних досліджень синтезованого і модифікованого АВ. Залежність питомої ємності АВ марки БАУ-А від часу УЗ впливу у кавітаційному режимі наведено на рис. 7. Як видно з цього рисунку, питома ємність з ростом часу оброблення до 10 хв суттєво зростає, що може бути викликано як зміною пористої структури, так і зміною складу поверхневих груп. Проте подальше збільшення часу впливу зменшує питому ємність АВ, у той час як сумарна кількість поверхневих кисневмісних груп практично не змінюється.

Питома ємність досліджуваних видів АВ

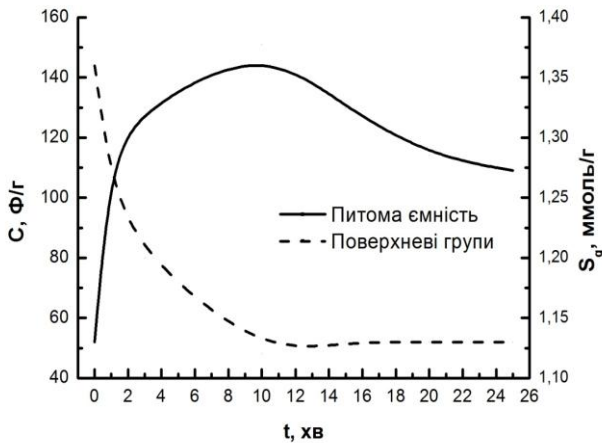


Рис. 7. Зміна питомої ємності та сумарної кількості поверхневих груп АВ БАУ-А від часу УЗ впливу.

Першим параметром, який може спричинити зміну цієї ємності, є питома площа поверхні та розподіл пор за розмірами. Але дослідження пористої структури показало, що вона не зазнає значних змін при УЗ обробці. З рис.7 видно, що наступною причиною зміни питомої ємності є вміст та склад хімічних поверхневих груп. Такий вплив здійснено за допомогою продуктів ЕХА води – католіту і аноліту. За результатами проведених експериментів параметри суперконденсаторів на основі модифікованого ЕХА розчинами вугілля на

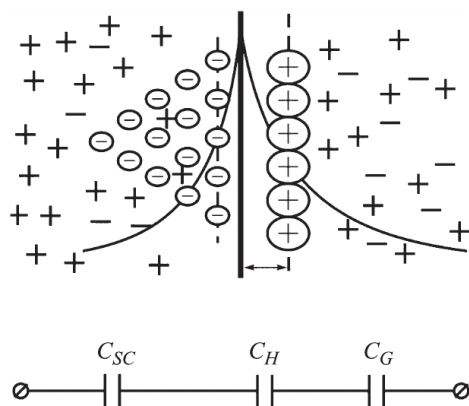


Рис. 8. Модель подвійного електричного шару для неметалічних електродів та відповідна їй електрична схема.

характеристики суперконденсатора дає оптимальне поєднання пористої структури з відповідною електронною будовою. Остання повинна забезпечити деблокування ємності Гельмгольца C_H ємністю області просторового заряду в твердому тілі C_{SC} . Саме ці дві ємності визначають загальну ємність подвійного електричного шару, оскільки у електроліті ємність Гуї-Чепмена C_G значно перевищує ємність щільної частини ПЕШ – шару Гельмгольца. Врахувавши цей факт, загальну ємність ПЕШ можна визначити за формулою:

$$C = \frac{C_H \cdot C_{SC}}{C_H + C_{SC}} \quad (10)$$

Аналогічно є залежність питомої ємності від часу УЗ впливу і для інших біовуглеців. Як видно з табл. 5, матеріали електродів конденсаторів, виготовлених на основі вугілля після УЗ впливу у кавітаційному режимі, мають питому ємність вищу, ніж у вихідного матеріалу.

Вид АВ	Питома ємність, Ф/г	
	Вихідне	Після УЗ 10 хв
БАУ-А	52	151
АВЖ	72	88
АВК	85	-
АВС	120	179

Деблокуванню ємності C_H сприяє збільшення ємності C_{SC} , яка пов'язана з густиною електронних станів на рівні Фермі:

$$C_{SC} = e\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 D(F)}, \quad (11)$$

де e – елементарний заряд, ε – діелектрична проникність середовища, ε_0 – електрична стала, $D(F)$ – густина електронних станів на рівні Фермі.

Проблема деблокування практично відсутня для металевих електродів, проте важлива для вуглецевих, оскільки в них радіус екранування Дебая є досить великим. Отже, при одержанні АВ, яке би мало слугувати матеріалом для електродів суперконденсаторів, необхідно забезпечити умови для росту густини станів делокалізованих носіїв заряду на рівні Фермі. Проте велика ємність C_{SC} може бути шунтована паралельною провідністю, що визначається як концентрацією делокалізованих носіїв, так і їх рухливістю. Рухливість носіїв заряду у нанопористому вуглєці визначається його фрактальною геометрією, оскільки провідність таких вуглєців має перколяційну природу.

Вивчення фрактальної будови біовуглєців здійснено методом МРПІ. Криві МРПІ для фрактальних матеріалів мають принаймні два степеневих режими зміни інтенсивності розсіяння в залежності від величини хвильового вектора при перебудові експериментальних результатів у подвійних логарифмічних координатах ($\ln I(s)$, $\ln s$). Як видно з табл.6, усі матеріали характеризуються принаймні однією ділянкою, що має степеневу залежність інтенсивності розсіювання від хвильового вектора з області фрактальних розмірностей – для поверхневих фракталів виконується нерівність $3 < n_i < 4$, а для об'ємних фракталів – $1 < n_i < 3$.

Таблиця 6.

Структурні параметри, отримані з моделювання кривих МРПІ досліджуваних зразків за допомогою уніфікованих функцій

Зразок	α	D	Тип фрактала
БАУ-А	3,3	2,7	S
	2,2	2,2	M
	3,6	2,4	S
БАУ-А після УЗ 10 хв	3,2	2,8	S
	4,6	-	N
АВС	3,2	2,8	S
	3,6	2,4	S
АВС після УЗ 10 хв	3	-	N
	3,8	2,2	S
АВЖ	2,8	2,8	M
	4,2	-	N
АВЖ після УЗ 10 хв	4,5	-	N
	2,6	2,6	M
	4	2	S

α – нахил лінійної ділянки кривої МРПІ, D – значення фрактальної розмірності, M – масовий фрактал, S – поверхневий фрактал, N – нефрактальна область

Для усіх видів вуглєля спостерігаємо зміну фрактальності після УЗ впливу, але для кожного виду вуглєля воно відбувається за різними механізмами.

Встановити величину C_{SC} можна з моделювання імпедансних залежностей. На рис. 9 наведено типові діаграми Найквіста як для вихідного біовуглецю, так і для опроміненого УЗ. Для інших видів вугілля діаграми Найквіста є аналогічними.

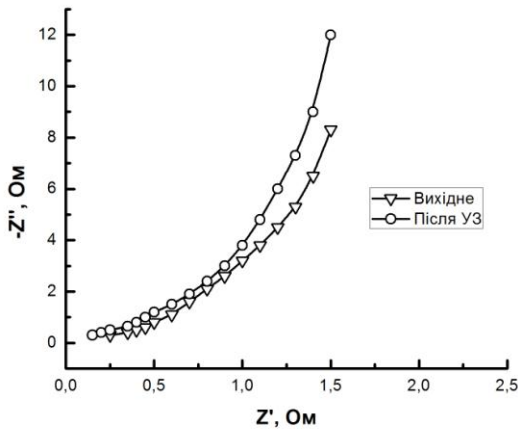


Рис. 9. Типова діаграма Найквіста для вихідного і модифікованого 10 хв УЗ АВС.

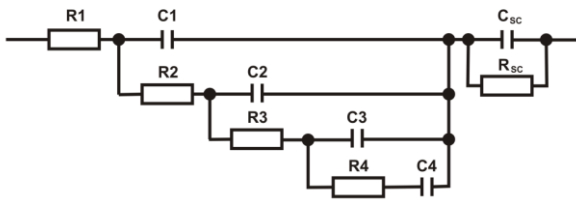


Рис. 10. Еквівалентна електрична схема, яка моделює годографи імпедансу для вихідного і модифікованого АВ.

щодо зміщення положення рівня Фермі – підтверджується зміщенням у результаті УЗ впливу мінімумів на вольт-фарадних залежностях $C(U)$ (рис.11). Мінімум на таких залежностях визначає хімічний потенціал кожного з матеріалів у електроліті μ_E :

$$\mu_E = F - e\phi_S, \quad (12)$$

де e – заряд електрона, F – відповідне положення рівня Фермі, ϕ_S – значення потенціалу, яке відповідає мінімуму на $C(U)$ залежності.

Оскільки електроліт залишається незмінним, то

$$\begin{aligned} \mu_{E1} &= \mu_{E2}, \\ F_1 - e\phi_{S1} &= F_2 - e\phi_{S2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Звідси можна розрахувати зміщення рівня Фермі:

$$F_2 - F_1 = e(\phi_{S2} - \phi_{S1}), \quad (14)$$

де індекси 1 та 2 вказують на вихідне та модифіковане АВ відповідно.

Отже, з рис.11 отримуємо додатне значення зміщення мінімуму на $C(U)$ залежності та зростання ємності C_{SC} після УЗ опромінення усіх біовуглеців. Зі співвідношення (14) можна розрахувати, що УЗ призводить до зміщення рівня Фермі на $0,1 \div 0,2$ еВ в енергетичну область з більшою густиною електро нних станів.

Характер годографів імпедансу, показаних на рис.9, дозволяє використати при моделюванні схему де Леві, модифіковану послідовним приєднанням паралельної $R_{SC}C_{SC}$ -ланки, як це показано на рис. 10. Еквівалентна схема, яка їх моделюватиме, відрізнятиметься величиною відповідних компонентів, зокрема складових ємностей ПЕШ.

Накладання постійної напруги зміщення при вимірюванні імпедансних залежностей спричинює зміну значення C_{SC} . На рис. 11 наведено залежність питомого значення C_{SC} від величини прикладеної постійної напруги зміщення. Як видно з цього рисунку, значення ємності області просторового заряду C_{SC} для усіх видів вихідного вугілля залежить від УЗ опромінення, що може бути зумовлене як зміною густини станів на рівні Фермі, так і самого його положення.

Зростання густини станів зумовлене зростанням значення C_{SC} після УЗ, на що вказує співвідношення (11). Друга ідея –

Наслідком такого процесу буде як збільшення питомої ємності матеріалу, так і зменшення його внутрішнього опору.

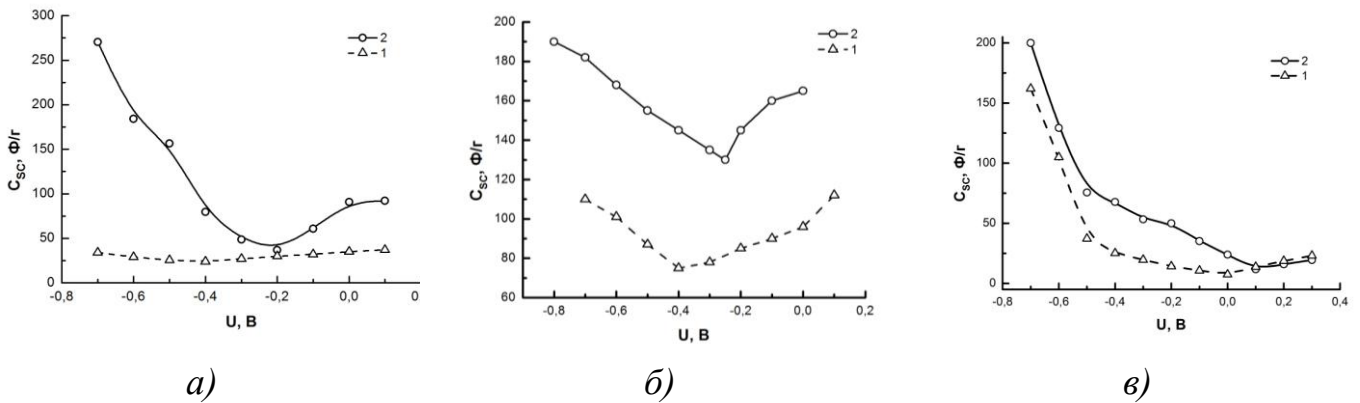


Рис. 11. Залежність значення C_{sc} від величини постійної напруги зміщення для вихідного АВ (1) та для АВ після 10 хв УЗ впливу (2) для БАУ-А (а), АВС (б) і АВЖ (в).

Дослідження несиметричного суперконденсатора показало, що при використанні опроміненого УЗ впродовж 10 хв АВ як матеріалу катода отримуємо питому ємність меншу, ніж за використання цього матеріалу у якості анода (табл. 7). Отже, нанопористе АВ з рослинної сировини має несиметричні властивості під час поляризації потенціалами різного знаку. Особливо зростає питома ємність при використанні АВ як матеріалу від'ємного електрода несиметричного конденсатора.

Таблиця 7.

Питома ємність досліджуваних видів АВ (УЗ вплив 10 хв)

Вид АВ	Питома ємність, Ф/г	
	Катодна область	Анодна область
БАУ-А	127	172
АВЖ	42	163
АВС	76	214

ВИСНОВКИ

У дисертації розв'язано важливу науково-прикладну задачу – розроблення фізико-технологічних засад формування нанопористих біовуглецевих структур, знаходження умов ультразвукового модифікування їх енергетичної домішкової топології і фрактальної будови, скеровані на підвищення адсорбційної здатності та/і ефективності ємнісного накопичення енергії на їх межі з електролітом.

При цьому отримано такі наукові та практичні результати:

1. Отриманий активаційною карбонізацією стовбурів, качанів і листя кукурудзи та бурякового жому нанопористий карбон (відповідно АВС, АВК, АВЛ та АВЖ) має аморфну структуру з неоднорідним розподілом включень графітоподібних та графенових нанокристалів. Максимуми розподілу пор за їхніми радіусами (r) у АВС, АВК та АВЖ припадають на окіл при $r = 4,7$ нм, $r = 5,2$ нм та $r = 3,8$ нм відповідно. Пориста структура АВЛ виявляє двомодальний характер з підмаксимумами при $r = 2,5$ нм та $r = 5,4$ нм.

2. Ультразвукове опромінення у докавітаційному і кавітаційному режимах синтезованих біовуглецевих матеріалів не лише ефективно подрібнює його частинки, але і зменшує загальну кількість поверхневих груп та призводить до зростання гідрофільності без значних змін пористої структури. Останнє покращує коефіцієнт використання активної поверхні електродів суперконденсатора, підвищуючи його питому ємність.

3. Після ультразвукового опромінення синтезованих біовуглеців відбувається зміщення рівня Фермі в енергетичну область з більшою густиною делокалізованих електронних станів, забезпечуючи ріст електропровідності і деблокування ємності шару Гельмгольца ємністю області просторового заряду у вуглецевому матеріалі. В результаті питома ємність суперконденсаторів збільшується від 52 Ф/г до 151 Ф/г (для вугілля марки БАУ-А), і від 72 Ф/г до 88 Ф/г та від 120 Ф/г до 179 Ф/г відповідно для АВЖ і АВС.

4. Для синтезованих біовуглеців властива викликана ультразвуковим опроміненням асиметризація вольт-фарадних характеристик при додатній і від'ємній поляризації. При цьому сильне зростання питомої ємності у анодній області потенціалів до 163 Ф/г, 172 Ф/г і 214 Ф/г відповідно для БАУ-А, АВЖ та АВС забезпечує їх безальтернативну ефективність застосування в якості від'ємного електрода несиметричного суперконденсатора.

5. Ультразвукове опромінення у кавітаційному режимі активованого вугілля, отриманого з рослинної сировини, збільшує його сорбційну здатність до широкого спектру нафтопродуктів. Особливо цей ефект проявляється у збільшенні поглинання дизпалива модифікованим активованим вугіллям АВС на 50% у порівнянні з немодифікованим.

6. Ізотерми адсорбції метиленового синього з водних розчинів для синтезованих біовуглеців, (як і промислових), є II типу, що говорить про наявність як мікро-, так і мезо- та макропор. При цьому, використовуючи значення площі, яку займає одна молекула метиленового синього на поверхні карбону - $1,06 \text{ нм}^2$, визначена питома площа поверхні різних видів вугілля за поглинанням метиленового синього з водних розчинів досить добре узгоджується з результатами, отриманими за допомогою стандартної більш складної, дорогої і тривалої в часі методики адсорбції азоту, якщо враховувати гідрофільні властивості поверхні активованого вугілля.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Бордун І.М. Зміна гранулометричного складу та гідрофільності активованого вугілля після УЗ опромінення у докавітаційному режимі / І.М. Бордун, Р.М. Корецький, В.В. Пташник, **М.М. Садова** // Фізична інженерія поверхні – 2014. – Т. 12, № 2. – С. 246-252.

2. Пташник В.В. Перспективи використання відходів переробки кукурудзи як матеріалу для одержання активованого вугілля для суперконденсаторів / В.В. Пташник, І.М. Бордун, **М.М. Садова**, А.К. Борисюк // Вісник Львівського національного аграрного університету, серія «Агроінженерні дослідження». – 2015. – вип.19. – С.90-96.

3. Пташник В.В. Дослідження електрохімічних характеристик активованого вугілля з відходів переробки кукурудзи / В.В. Пташник, **М.М. Садова**, І.М. Бордун, А.К. Борисюк, О.В. Ткач // Зб. Наукових праць Подільського ДАТУ, сер. Технічні науки. – 2016. – Вип.24, Ч.2. – С. 218-226.

4. Бордун І.М. Новий спосіб утилізації бурякового жому / І.М. Бордун, В.В. Пташник, **М.М. Садова**, Р.Б. Чаповська // Цукор України. – 2016. – №6-7 (126-127). – С. 45-49.

5. Бордун І.М. Дослідження структури активованого вугілля з рослинної сировини методами рентгенівської дифрактометрії та малокутового розсіяння / І.М. Бордун, **М.М. Садова**, А.К. Борисюк, Ю.О. Кулик // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2017. – Т.15, №3. – С.517-533.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав:

1. Bordun I. Ultrasound modification of carbon materials for the capacitors of double electric layer / I. Bordun, V. Ptashnyk, **M. Sadova** // Acta facultatis Studiorum humanitatis et naturae universitatis presovientis. Natural sciences. – 2016. – V. XLIII. – P.197-200.

2. Бордун І.М. Визначення питомої площі поверхні активованих вуглецевих матеріалів на основі адсорбції метиленового синього / І.М. Бордун, **М.М. Садова**, Т.М. Городня // Slovak international scientific journal. – 2017. - №11. – P. 17-21.

Патент

1. Патент України на корисну модель UA 78472 «Спосіб модифікації нанопористого вугільного матеріалу для суперконденсаторів» від 25.03.2013 р. (І.М. Бордун, В.В. Пташник, М.В. Велигорська, **М.М. Садова**, Р.Я. Швець).

Тези доповідей і матеріали наукових конференцій

1. Bordun I., Pohrebennyk V., Ptashnyk V., **Sadova M.**, Cygnar M. Ultrasound effect on the capacitive characteristics of bio-carbonic materials // Proc. 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016 “Ecology and environmental protection”, 30 June – 6 July, 2016, Albena, Bulgaria. – Vol. II. – P.879-886.

2. I. Bordun, V. Pohrebennyk, O. Korostynska, V. Ptashnyk, **M. Sadova** Agricultural waste as raw for electrode material of supercapacitors // Proc. 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, 2 – 5 November, 2016, Vienna, Austria. - Book 4, Vol. 3, - P.365-370.

3. І. Бордун, В. Пташник, **М. Садова**, М. Велигорська Зміна гідрофобності активованого вугілля в результаті обробки електрохімічно активованими водними розчинами // Всеукр. наук. конф. «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики», Тернопіль, вересень 2012. – С. 180.

4. І.М. Бордун, В.В. Пташник, **М.М. Садова**, М.В. Велигорська Поверхнева обробка пористих матеріалів електрохімічно активованими водними розчинами // Наук.-техн. конф. «Фізика, електроніка, електротехніка», Суми, квітень 2012. – С. 134.

5. Бордун Ігор, Пташник Вадим, **Садова Марія** Ультразвукова модифікація вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів. // Матеріали VII-ої Українсько-польської науково-практ. конф. «Електроніка та інформаційні технології», 27-30 серпня 2015 року, Львів-Чинадієво. – С.173.

6. **Sadova M.**, Ptashnyk V., Bordun I. Ultrasound modification of carbon material based on plant raw material. // Book of Abstr. International sci. conf. “New trends in the ecological and biological research”, 9-11 september 2015, Presov, Slovak republic. – P. 111.

7. **Садова М.М.**, Бордун І.М., Пташник В.В. Застосування ультразвуку для модифікації нанопористих вуглецевих матеріалів. // Зб. мат. Науково-техн. конф. «Мікро- і нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент», 22-24 вересня 2015 року, Львів. – С.112-113.

8. Бордун І.М., **Садова М.М.** Нові способи утилізації відходів цукрового виробництва. // Матеріали 6 Міжнар. Науково-техн. Конференції «Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості», 12-15 квітня 2016 року, Крушвіца, Польща. – 2016. – С. 218-221.

9. Бордун І., Пташник В., **Садова М.** Вплив ультразвукової модифікації на пористу структуру вугілля // Матеріали VIII-ої Українсько-польської науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2016), 27-30 серпня 2016 року. Львів-Чинадієво, Україна. – С. 189-190.

10. **Садова М.**, Бордун І., Пташник В. Ультразвуковий метод підвищення характеристик суперконденсаторів // Матеріали IX-ої Українсько-польської науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології» ЕЛІТ-2017, Львів-Чинадієво, Україна, 28-31 серпня 2017 року - С.192-193.

11. Igor Bordun, Volodymyr Pohrebennyk, **Maria Sadova**, Vadym Ptashnyk, Aleksandra Klos-Witkowska, Vasyl Martsenyuk Impedance Spectroscopy of Supercapacitors on the Basis on Modified by the Ultrasound Activated Carbon Material. // Proc. 2017 IEEE 9th International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications (IDAACS), September 21-23, 2017, Bucharest, Romania. – V.2. – P.86-90.

12. Бордун І.М., **Садова М.М.**, Пташник В.В. Зміна адсорбційних властивостей активованих вугільних матеріалів внаслідок дії ультразвуку // Матеріали Всеукраїнської науково-практичної Інтернет конференції «Енергоефективність: наука, технології, застосування», листопад 2017 року, Україна.

АНОТАЦІЯ

Садова М.М. Модифікування енергетичного стану нанопористого біовуглецю для адсорбентів і електродів суперконденсаторів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2018.

В дисертації досліджено структуру, поляризаційні та сорбційні властивості нанопористого біовуглецю та проведена його модифікація методами ультразвукового впливу у докавітаційному та кавітаційному режимах. Показано ефективність використання нанопористих вуглецевих матеріалів як адсорбентів та активного матеріалу електродів суперконденсаторів. Проведено імпедансний аналіз активованих вуглецевих матеріалів до та після ультразвукового опромінення, який показує зсув рівня Фермі в область з більшою густиною делокалізованих

електронних станів і, відповідно, зростання питомої ємності біовуглеців. Для синтезованих біовуглеців встановлено наявність асиметризації вольт-фарадних залежностей при додатній і від'ємній поляризаціях. Встановлено, що ультразвукове опромінення у кавітаційному режимі збільшує сорбційну здатність активованого вугілля до широкого спектру нафтопродуктів. Розроблено методику розрахунку питомої площі поверхні біовуглеців на основі аналізу ізотерм адсорбції метиленового синього з врахуванням гідрофільності поверхні вугілля.

Ключові слова: активоване вугілля, ультразвукове опромінення, поверхневі групи, подвійний електричний шар, питома поверхня, гідрофільність.

АННОТАЦИЯ

Садовая М.М. Модифицирование энергетического состояния нанопористого био-углерода для адсорбентов и электродов суперконденсаторов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 - Физика твердого тела. - Национальный университет «Львівська політехніка», Министерство образования и науки Украины, Львов, 2018.

В диссертации исследованы структура, поляризационные и сорбционные свойства нанопористого био-углерода и проведена его модификация методами ультразвукового воздействия в докавитационном и кавитационном режимах. Показано эффективность использования нанопористых углеродных материалов как адсорбентов и активного материала электродов суперконденсаторов. Проведено импедансный анализ активированных углеродных материалов до и после ультразвукового облучения, который показывает смещение уровня Ферми в область с большей плотностью делокализованных электронных состояний и, соответственно, рост удельной емкости био-углерода. Для синтезированных био-углеродов установлено наличие асиметризации вольт-фарадных зависимостей при положительной и отрицательной поляризациях. Установлено, что ультразвуковое облучение в кавитационном режиме увеличивает сорбционную способность активированного угля к широкому спектру нефтепродуктов. Разработана методика расчета удельной площади поверхности биовуглецев на основе анализа изотерм адсорбции метиленового синего с учетом гидрофільности поверхности угля.

Ключевые слова: активированный уголь, ультразвуковое облучение, поверхностные группы, двойной электрический слой, удельная поверхность, гидрофільность.

ANNOTATION

Sadova M.M. Modification of the energy state of a nanoporous bio-carbon for adsorbents and supercapacitors electric drives. – On the right of manuscript.

The thesis for scientific degree of candidate of technical sciences, speciality 01.04.07 – Solid State Physics. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018

The dissertation investigates the structure, polarization and sorption properties of nanoporous bio-carbon, and modifies it by methods of ultrasonic influence in the pre-cavitation and cavitation regimes. It is shown on the basis of the analysis of X-ray diffraction data of the investigated materials, that all of them are characterized by a micro-heterogeneous structure, which is manifested in the formation of graphite-like and graphene nanocrystals distributed in the amorphous phase. It should be noted that the dominant contribution (from 75 to 82%) in the crystalline component is given by three-dimensional graphite-like crystallites. It has been established that ultrasound irradiation in precavitation and cavitation regimes of synthesized bio-carbons not only efficiently shreds carbon particles, but also reduces the total number of surface groups. At the same time there is an increase of hydrophilicity without significant changes in the porous structure. Such changes improve the coefficient of use of the active surface of carbon when it is used as an active material of electrodes of super-capacitors by increasing its specific capacity. An impedance analysis of activated carbon materials before and after ultrasound irradiation was performed, which shows a shift of the Fermi level to a region with a higher density of delocalized electronic states. This is the reason for the release of the Helmholtz layer capacity by increasing the capacity of the layer of the spatial charge region in a carbonaceous material. Such a redistribution of the values of the capacities forming the double electric layer, after the influence of ultrasound improves the characteristics of supercapacitors, and in particular, increases their specific capacity.

For synthesized carbons, the presence of asymmetrization of the volt-farad dependencies with positive and negative polarizations has been established. At the same time, the strong growth of the specific capacity in the anode region of potentials up to 163 F/g, 172 F/g and 214 F/g, respectively, for activated charcoal grade BAU-A, and synthesized from beet pulp and corn stalks, provides them no alternative efficacy when used as the negative electrode asymmetric ultracapacitor.

It has been established that ultrasound irradiation in cavitation mode increases the sorption ability of activated carbon to a wide range of petroleum products. Particularly this effect becomes noticeable in the absorption of diesel fuel with activated carbon from corn stems - absorption increases by 50% compared with the absorption with unmodified activated carbon. It has been established that the isotherms of adsorption of methylene blue from aqueous solutions for all investigated types of activated carbon can be described as isotherms of type II. This type of isotherm is modeled by the Langmuir model. On the basis of modeling results, specific surface area was calculated based on the magnitude of the amount of absorbed dye. It is established that the method of determining the specific surface area of different types of coal by the absorption of methylene blue from aqueous solutions is in good agreement with the results obtained with the standard nitrogen adsorption method, taking into account the hydrophilic properties of the surface of activated carbon. This method can be proposed as a simple method for evaluating the surface area of carbon sorbents, since it does not require complex equipment and is fast enough.

Keywords: activated carbon, ultrasound irradiation, surface groups, electric double layer, specific capacity, hydrophilicity.