

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН КАРБОНОВИХ СТРУКТУР ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ НАКОПИЧУВАЧІВ ЕНЕРГІЇ

**І. І. Григорчак, А. К. Борисюк, Р. Я. Швець, Ф. О. Іващишин, Н. Т. Покладок,
В. І. Балук, Ю. О. Кулик¹, Б. І. Рачій², Р. П. Лісовський², Ю. І. Семенцов³**

*Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів, Україна,*

¹*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
м. Львів, Україна,*

²*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
м. Івано-Франківськ, Україна,*

³*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
м. Київ, Україна*

Надійшла до редакції 24. 09. 2014

В роботі вперше синтезовано і досліджено будову карбоніх супрамолекулярних структур з ієрархічною архітектурою. Показано, що для них характерна наявність двох потенціалних інтервалів ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії на межі розділу з електролітом. Розглянуто зв'язок між пористою структурою, електронними властивостями нанопористого вуглецю та ємністю на межі розділу його з електролітом. Комп'ютерне моделювання процесів дозволило побудувати відповідні еквівалентні електричні схеми.

Ключові слова: супрамолекулярні ансамблі, ієрархічна архітектура, псевдоємність, інтеркаляція, суперконденсатори.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН КАРБОНОВИХ СТРУКТУР ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЕНЕРГИИ

**И. И. Григорчак, А. К. Борисюк, Р. Я. Швець, Ф. О. Иващишин, Н. Т. Покладок,
В. И. Балук, Ю. О. Кулик, Б. И. Рачий, Р. П. Лисовский, Ю. И. Семенцов**

В работе впервые синтезированы и исследованы строение карбоніх супрамолекулярных структур с иєрархической архитектурой. Показано, что для них характерно наличие двух потенциалних интервалов ємностного и псевдоємностного накопления энергии на границе раздела с электролітом. Рассмотрена связь между пористой структурой, электронными свойствами нанопористого углерода и ємкостью на границе раздела его с электролітом. Компьютерное моделирование процессов позволило построить соответствующие эквивалентные электрические схемы.

Ключевые слова: супрамолекулярные ансамбли, иєрархическая архитектура, псевдоємность, интеркаляція, суперконденсаторы.

SUPRAMOLECULAR DESIGN OF CARBON STRUCTURE FOR MOLECULAR THE STORE OF ENERGY

**I. Grygorchak, A. Borysyuk, R. Shvets, F. Ivashchyshyn, N. Pokladok, V. Baluk,
Y. Kulyk, B. Rachi, R. Lisovski, Y. Sementsov**

To our knowledge, this is the first time the carbon supramolecular structures with hierarchical architecture was synthesized and investigated. It is shown that for them is characterized by the presence of two voltage ranges of capacitive and pseudo capacitive energy storage at the interface with the electrolyte. Relationship between porous structure, electronic properties of nanoporous carbon and capacitance of its interface with an electrolyte is investigated. The equivalent electric schemes for the investigated processes are constructed and characterized.

Keywords: supramolecular ensembles, hierarchical architecture, pseudocapacity, intercalation, supercapacitors.

ВСТУП

Молекулярні накопичувачі енергії це пристрої, які займають проміжну ланку між електрохімічними акумуляторами та «електростатичними» конденсаторами. За питомими значеннями потужності та ємності вони переважають відповідно перші та другі на декілька порядків величини [1, 2], а за принципом роботи, в загальному випадку — поєднують їх. Останнє означає, що накопичувати і зберігати енергію вони можуть не тільки ємнісно (в подвійному електричному шарі межі розділу блокуючий електрод/електроліт, що найчастіше термінується, як заряд суперконденсатора), але і за рахунок реверсивних фарадеевських процесів типу адсорбції іонів чи окисно-відновних реакцій, які викликають псевдоємність окрему від ємності подвійного електричного шару (ПЕШ) [3, 4]. На сьогоднішній день немає аргументованих підстав щодо нехтування якоїсь із складових ємності для відомих видів активованого вугілля. Більше того, саме фарадеевською псевдоємністю найімовірніше зумовлена невідповідність експериментально визначених значень питомої ємності (див., наприклад, [5, 6]) теоретично можливого її значенню для ПЕШ, яка навіть поза моделлю BDM (Bockris, Devanathan і Müller) [7] не може перевищувати значення $\sim 140\text{—}150$ Ф/г, так як реально можливе розвинення поверхні досягається до 3000 м²/г, при якій диференційна ємність для відомих класів вугілля і електролітних систем за рахунок зростання довжини екранування Томаса-Фермі не перевищує $15\text{—}17$ мкФ/см² [8], а електрохімічна доступність поверхні складає ~ 30 % [9]. Нажаль сьогодні ще недостатньо висвітлено не тільки ієрархія вкладів означених ємностей в загальну ємність, але і відмінні від вкладу функціональних поверхневих груп [10] механізми редокс-процесів та не встановлені критерії їх появи, пов'язані з пористою структурою та електронними властивостями нанопористого вугілля.

З іншого боку, питомі значення псевдоємності перевищують більш як на порядок відповідні величини електростатичних ємностей конденсаторів з ПЕШ. Це дає

можливість досягати великої питомої енергії. За даними роботи [11] прогнозується досягнення густини енергії до $88,5$ Вт \times год/кг для псевдоконденсаторів на карбонових матеріалах, здатних до електрохімічної інтеркаляції іонів, що з огляду на загальний енергоресурс електрохімічних конденсаторів $E_0 = E_C \times N$ (E_C — середня енергія одного циклу, N — кількість циклів) дає підстави для заміни існуючої бази традиційних хімічних акумуляторів (свинцевих, нікель-кадмієвих) на більш ефективні, дешевші і екологічно безпечніші редокс-конденсатори. Тому сьогодні докладаються значні зусилля, скеровані на заміну дуже рідкісних і дорогих оксидів рутенію і іридію, які, єдині, донедавна, забезпечували питомі ємності до 900 Ф/г [12, 13]. В цьому плані в роботі [14] показана можливість використання здатності аніонів Cl⁻, Br⁻ до специфічної адсорбції для підвищення питомих ємнісних характеристик вугільного електроду, а в [15] нами встановлений зворотний заряд активованого вугілля до 2000 Ф/г, заснований на процесі електросорбції аніонів при електродних потенціалах, що не досягають потенціалу виділення йоду у вільному стані та потенціалу утворення I₃⁻. Однак, тут може проявитися лімітуючий вплив ємності збідненої області просторового заряду в карбоні при додатній поляризації в лужному електроліті.

Не викликає сумнівів актуальність пошуку шляхів подолання вище перелічених недоліків та подальшого розвинення робіт в цій області для електромобілебудування та альтернативної «зеленої» енергетики, які сьогодні так бурхливо розвиваються. Саме цим питанням і присвячена дана робота.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досягнення поставленої задачі, очевидно, ґрунтується на вирішенні головним чином наступних проблем :

– технологічне забезпечення деблокування гелмгольцевої ємності (C_H) зі сторони лімітуючого впливу ємності збідненої області просторового заряду карбону (C_{SC}), якому сприяє ріст густині станів делокалізованих носіїв заряду на рівні Фермі у відповідності

до відомого співвідношення [16]:

$$C_{SC} = e_0 \left\{ \varepsilon_{SC} \varepsilon_0 D (E_F) \right\}^{\frac{1}{2}}; \quad (1)$$

– технологічне забезпечення ефективних і зручних способів керування енергетичною топологією електронних станів (і, відповідно, прогнозованою варіабельністю положення рівня Фермі) з метою підвищення питомої псевдоємності, особливо, при великих струмових навантаженнях.

Напевно, досягнути цього можна було б спробувати шляхом переходу до високопровідних форм вуглецю, наприклад — нанотрубок. Але їх велика собівартість і проблема забезпечення гідрофільності залишає сьогодні цей шлях далеко від можливостей широкого практичного застосування.

За першим аспектом даної проблематики слід відзначити, що застосовувана сьогодні вихідна сировина для синтезу активованого вугілля має будову, яка не може акомодувати у своїй внутрішній мікроструктурі певні легуючі речовини, які би уже на стадії карбонізації регулювали електронну будову отриманого нанопористого карбону. Тому виходячи саме з останнього факту при врахуванні екологічної безпеки та дешевизни, в роботі в якості вихідної сировини вибрані волокна льону, які містять структурні канали для сорбції легуючих добавок (рис. 1, а), та β -циклодекстрин (рис. 1, б), який містить внутрішньо молекулярні пустоти, в які можуть бути акомодовані гостьові компоненти шляхом молекулярного розпізнавання за принципом «замок — ключ» [17].

Задля забезпечення можливості легування під час формування «ляного» вугілля процес карбонізації і активації був суміщений в єдиному процесі в закритому автоклаві, заповненому водою. Процес проводили при температурі 780 °С впродовж 2 годин. Формування кавітату β — циклодекстрин $\langle \text{FeSO}_4 \rangle$ проводилося з насиченого розчину сульфату заліза при кімнатній температурі впродовж 8 годин, який відтак піддавався карбонізації і активації при температурі 840 °С впродовж 1 години, відповідно.

За другим аспектом видається, що успіху в досягненні поставленої мети можна добитися шляхом формування частинок електродного матеріалу ієрархічної архітектури <субгосподар <господар для іону>>, із застосуванням в процесах енергонакопичення третього основного виду організації речовин — клатратного (або супрамолекулярного) з огляду на його структурно-енергетичні особливості [17—18]. Це може призвести не тільки до принципово нових закономірностей міжфазного перенесення заряду, але і високоефективного фарадеевського накопичення енергії при потрібному вигляді зміни електродного потенціалу. Синтез ієрархічних дублетно-матричних структур проводився наступним чином. У розширений графіт за методикою [19] при 60-секундній тривалості мікрохвильового опромінення після термовакuumної десорбції, яка проводилася при температурі 140 °С впродовж 2 годин при залишковому тиску 10^{-2} мм. рт. ст. було впроваджено насичені розчини β — циклодекстрин та β — циклодекстрин з FeSO_4 шляхом термовакuumного просочення.

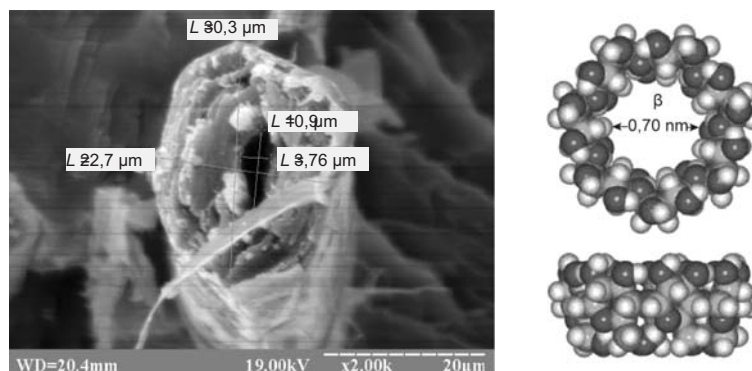


Рис. 1. Мікрофотографія перерізу волокна льону (а) та зображення молекули β —циклодекстрину (б)

Після цього проводилося відмивання поверхнево адсорбованих органічних прекурсорів і висушування до постійної маси. Далі отримані карбонові ієрархічні архітектури G < β -циклодекстрин>, G < β -циклодекстрин + FeSO_4 > були піддані карбонізації і активації при температурі 830 °C впродовж 2 годин, відповідно.

Пориста і фрактальна будови отриманих карбонових структур були визначені методами прецизійної порометрії і малокутового рентгенівського розсіювання [20] з використанням порометра ASAP 2000 M і рентгенівського дифрактометра ДРОН – 3, відповідно.

Електрохімічні виміри проводили за дво- і триелектродною схемами з хлорсрібним електродом порівняння. Для цього досліджували матеріали зі зв'язуючим агентом (5 % полівіліденфторид) на пресовувалися на нікелеву сітку площею 0,5 см². Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. В якості електроліту використовували 30 % водний розчин KOH, LiPF₆ в пропіленкарбонаті. Електродні потенціали E перераховувалися відносно стандартного водневого електроду порівняння.

Імпедансні спектри (в діапазоні частот 5×10^{-3} — 10^5 Гц з амплітудою 5 мВ) в потенціостатичних умовах, циклічні вольтамперограми і гальваностатичні заряд-розрядні цикли записані за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Отримані імпедансні дані моделювалися в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Значення ємностей для побудови вольт - фарадних залежностей визначалися з точністю 2—8 % (Крамерс-Кроніг тест був в межах 10^{-6} — 10^{-5}).

Магнітні вимірювання проводили за допомогою магнітометра з вібруючим зразком [21]. Питома намагніченість насичення зразків, виміряна в магнітному полі напруженістю 800 кА/м. $\sigma_s = 10,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Реєстрацію значень намагніченості на статичній петлі гістерезису проводили з хвилинним інтервалом після встановлення

заданих величин магнітного поля. Коерцитивна сила $H_c = 4 \text{ кА/м}$ (125 Е).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В [22] нами було показано зростання на 30 % питомої ємності ($C_{\text{пит}}$) льяного вугілля завдяки допуванню вихідної сировини сульфатом заліза. Для подальшого підвищення $C_{\text{пит}}$ в даній роботі була застосована КОН-модифікація, яку проводили шляхом відпалу в аргоні при температурі 500 °C впродовж 1 години активаційного карбонізату, перетертого з сухим гідроксидом калію у співвідношенні 1:5. В результаті цієї процедури було досягнуто зростання питомої ємності як недоповано, так і допованого льяних вугілля (табл. 1). З метою з'ясування механізмів підвищення питомої ємності зазначених «pre»- і «post»-модифікацій була проведена комп'ютерна параметрична ідентифікація заступної електричної схеми для побудованих діаграм Найквіста (рис. 2). Як видно, вона, у відповідності до підходу Войта [23], представляє собою схему де Леві [24], модифіковану паралельною $R_{SC} \parallel C_{SC}$ — ланкою, яка моделює область просторового заряду у твердій фазі. З рис. 3 та табл. 1 видно, що мінімуми на C — V -характеристиках суттєво зміщуються після допування залізовмісним прекурсором в додатну область потенціалів.

Тоді згідно до [25, 26]:

$$\tilde{\mu}_{E1} = F_1 - e\phi_{S1} \quad \tilde{\mu}_{E2} = F_2 - e\phi_{S2} \quad (2)$$

де e — заряд електрона, $\tilde{\mu}_{E1}$ і $\tilde{\mu}_{E2}$ — хімічний потенціал кожного з матеріалів в електроліті, F_1 і F_2 — відповідні положення рівня Фермі, а ϕ_{S1} і ϕ_{S2} — значення потенціалів, яким відповідають мінімуми на вольт-фарадних залежностях.

Оскільки електроліт залишається незмінним, то:

$$\tilde{\mu}_{E1} = \tilde{\mu}_{E2} \quad \text{і} \quad F_1 - e\phi_{S1} = F_2 - e\phi_{S2},$$

звідки знаходимо зміщення рівня Фермі в результаті його ультразвукового модифікування:

$$F_1 - F_2 = e(\phi_{S1} - \phi_{S2}). \quad (3)$$

Значення питомої ємності та положення мінімумів на $C-V$ характеристиках лляного біовугілля

	Лляне біовугілля		Доповане сульфатом заліза лляне біовугілля	
	До КОН-модифікації	Після КОН-модифікації	До КОН-модифікації	Після КОН-модифікації
Питома ємність, Ф/г	103	192	130	250
(відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	-0,38	-0,37	-0,35	-0,35
Положення мінімумів на $C-V$ залежностях (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	-0,38	-0,39	-0,29	-0,30

Таким чином, передкарбонізаційне допування лляної сировини сульфатом заліза призводить до зміщення рівня Фермі у синтезованому нанопористому вуглеці в енергетичну область з більшою густиною станів. Водночас, КОН-модифікація активаційного карбонізату значно слабше впливає (мабуть за рахунок деякого зменшення зольності) на положення рівня Фермі, і зводиться, головним чином до збільшення пористості.

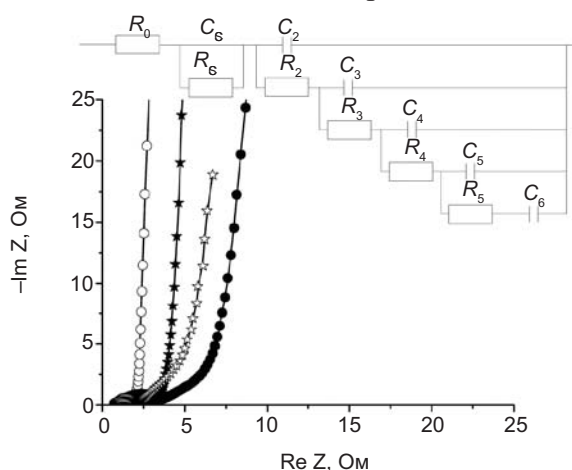


Рис. 2. Діаграми Найквіста (для рівноважного потенціалу) лляного недопованого (1, 2) та допованого сульфатом заліза біовуглецю (3, 4) до (1, 3) та після (2, 4) КОН-модифікації. На вставці — еквівалентна електрична схема

За результатами проведених технологічних експериментів встановлено, що для

β -циклодекстрину оптимальні режими процесу активаційної карбонізації є 60-хвилинна тривалість за температури 840 ± 50 °С, яка веде до формування нанопористого вуглецю, який в області від'ємних потенціалів забезпечує ємність ~ 101 Ф/г, а після КОН-модифікації вона зростає до 203 Ф/г. В органічному електроліті ємність симетризована щодо додатніх і від'ємних потенціалів поляризації і складає 39 Ф/г.

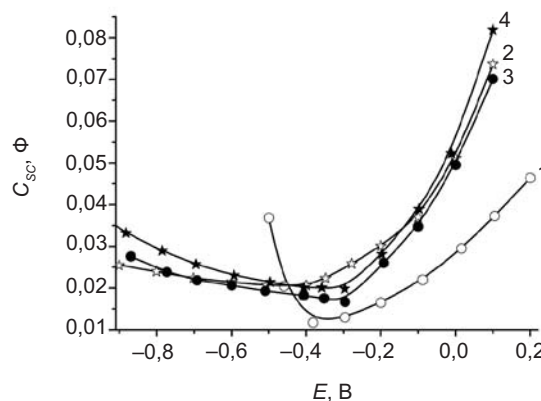


Рис. 3. Вольт-фарадні характеристики лляного недопованого (1, 2) та допованого сульфатом заліза біовуглецю (3, 4) до (1, 3) та після (2, 4) КОН-модифікації. Дані нормалізовані по відношенню до маси

Порометричний аналіз активованого карбонізату після КОН-модифікації показує вузький максимум в розподілі пор в інтервалі

значень діаметра nanopор 12,5—14,5 нм (рис. 4), засвідчуючи цим добру каліброваність пористості, що є важливим для надійної роботи суперконденсаторів. Сумарна площа активної поверхні, визначена за методом DFT [27] становить 532 м²/г. Порівнюючи це значення з виміряною питомою ємністю знаходимо, що диференціальна ємність синтезованого nanopористого вуглецю складає ~38 мкФ/см². За наявними літературними даними [8] ця величина більш як вдвічі вища за відповідний параметр відомих видів активованого вугілля, що застосовуються в суперконденсаторах. Фізична причина цього найімовірніше зумовлена тим, що в такому матеріалі є висока густина станів на рівні Фермі, яка сприяє екрануванню адсорбованих зарядів, що формують подвійний електричний шар (ПЕШ).

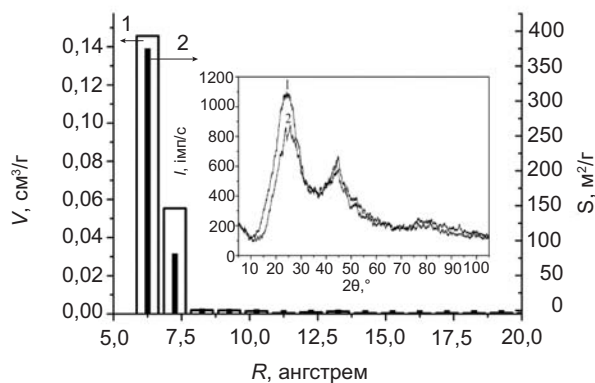


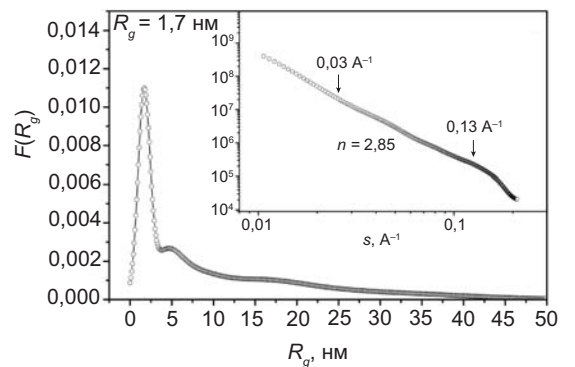
Рис. 4. Сорбційний об'єм (1) і площа активної поверхні (2) як функції радіуса nanopор. На вставці рентгенодифракційні спектри активованого вугілля з β -циклодекстину до (1) і після (2) КОН-модифікації

Виходячи з виключної важливості відзначених накопичувальних властивостей вперше синтезованого супрамолекулярного вуглецю постає потреба у більш детальному з'ясуванні характеристик самого матеріалу — носія цих характеристик. Насамперед необхідно з'ясувати суть впливу КОН-модифікації на його будову.

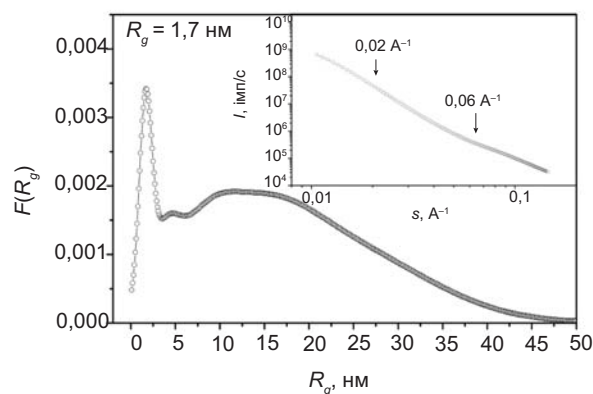
Як показали результати рентгеноструктурного дослідження nanopористий вуглець, отриманий з β -циклодекстину (надалі — кавітандний карбон), як до, так і після КОН-модифікації має однотипні рентгенодифрактограми і характеризується аморфною структурою, про що свідчить присутність 3-х розмитих дифузних максимумів (вставка

до рис. 4). Кутове положення основного максимуму $2\theta \approx 24,2^\circ$ суттєво зміщене в сторону менших кутів розсіяння порівняно з положенням максимуму (002) полікристалічного графіту ($2\theta \approx 26,5^\circ$), що є характерним для аморфних вуглецевих матеріалів.

Криві інтенсивності малокутового розсіяння наведені на вставці до рис. 5.



а



б

Рис. 5. Функції розподілу пор за їхнім радіусом інерції для активованого вугілля з β -циклодекстину до (а) і після (б) КОН-модифікації. На вставці — крива інтенсивності малокутового розсіяння активованого вугілля з β -циклодекстину до (а) і після (б) КОН-модифікації

Видно, що на кривій інтенсивності зразка (а) спостерігається лінійна ділянка, нахил якої $n = 2,85$ вказує на формування масових фрактальних агрегатів, сформованих з кластерів аморфного вуглецю. Відхилення від лінійної залежності в діапазонах хвильових векторів $s > 0,13$ A⁻¹ можна пояснити розсіянням мікропорами, а при $s < 0,03$ A⁻¹ переходом до режиму розсіяння Гінье. Поведінка кутової залежності інтенсивності розсіяння кавітандним карбоном після КОН-модифікації (б) дещо відрізняється від попередньої. Насамперед, спостерігається

різкий спад інтенсивності в діапазоні хвильових векторів $0,02 \text{ \AA}^{-1} < s < 0,06 \text{ \AA}^{-1}$, що викликано присутністю неоднорідностей більших розмірів, що і слід було очікувати з огляду на дію калій гідроксидної «post»-модифікації.

За допомогою моделі полідисперсних твердих сфер розраховано об'ємні функції розподілу пор за радіусами інерції

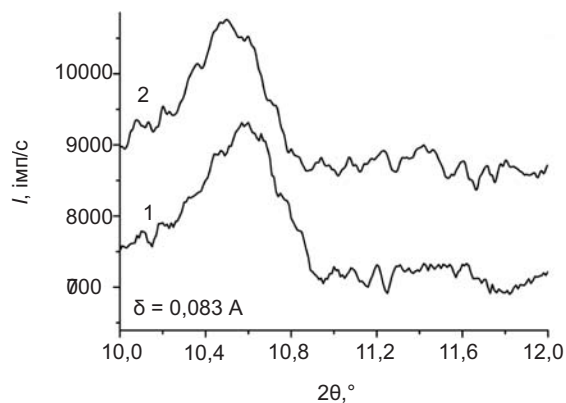
$$F(R_g) = \frac{4}{3} \pi R_g^3 \cdot N(R_g),$$

$N(R_g)$ — відносне число пор радіусом інерції R_g . Графіки функцій розподілу представлено на рис. 5.

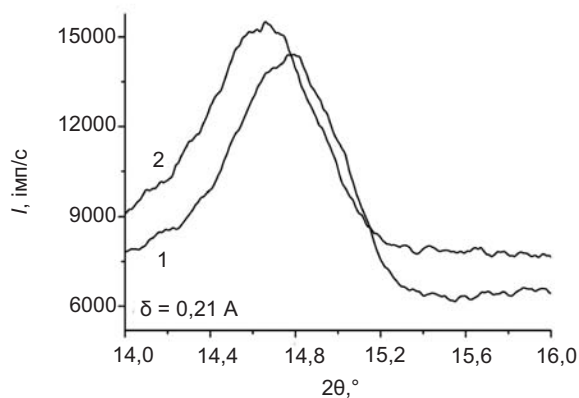
Як видно, в кавітантному карбоні до КОН-модифікації (рис. 5, а) основний внесок у формування пористої структури матеріалу вносять мікроскопічні пори, що добре узгоджується з даними порометрії. Поряд з мікропорами спостерігається формування мезопор з широким полідисперсним розподілом радіусів інерції ($R_g \approx 5\text{—}50 \text{ нм}$). В той же час, після КОН-модифікації (рис. 5, б) спостерігаємо суттєве збільшення внеску мезопор в розсіювальний об'єм, що підтверджується аналізом кривих інтенсивності розсіяння. Як показують проведені обчислення, частка мікропор при цьому зменшується приблизно у три рази. Таким чином, процес КОН-модифікації призводить до збільшення частки мезопор і збільшення за рахунок цього пористого об'єму матеріалу. Очевидно, що останнє приводить до розширення області просторового заряду у вуглеці при якому ріст радіуса екранування Томаса-Фермі робить необхідним контроль за блокуванням гелмгольцевої ємності. З метою запобігання цьому, власне і були проведені, як і для «лляного» вугілля дослідження впливу «рге»-допування вихідної сировини (β -циклодекстрину) d — вмісним компонентом задля підвищення концентрації делокалізованих електронів.

Допування β -циклодекстрину сульфатом заліза проводили у водному середовищі. Результатом його стало утворення кавітату β -циклодекстрин $\langle\text{FeSO}_4\rangle$. Рентгенодифрактограми (як приклад для двох кутових інтервалів) на рис. 6 засвідчують відмінність

його будови (крива 2) від простої механічної суміші β -циклодекстрину і сульфату заліза (крива 1). Далі, проводили піроліз кавітату у вертикальному трубчастому реакторі з нержавіючої сталі в алундовому тиглі в середовищі аргону. Карбонізація порошкоподібного композиту мав вигляд застиглого розплаву. Вихід карбонізату склав 23 %.



а



б

Рис. 6. Рентгенодифрактограми механічної суміші β -циклодекстрину і FeSO_4 (1) та кавітату β -циклодекстрин $\langle\text{FeSO}_4\rangle$ (2)

За даними рентгенівського аналізу зразок містить включені в аморфний вуглець дві кристалічні фази — гексагональний піротин $\text{Fe}_{0,92}\text{S}$ і магнетит Fe_3O_4 . Очевидно, саме за рахунок легкоплавкого піротину зразок після карбонізації мав вигляд застиглої маси.

В магнітному фазовому аналізі досліджуваний матеріал розглядали як трифазну систему, що складається з немагнітної вуглецевої матриці, котра містить магнітні наночастинки піротину $\text{Fe}_{0,92}\text{S}$ та магнетиту Fe_3O_4 . Температурні залежності питомої

намагніченості насичення вимірювали в постійному магнітному полі напруженістю 800 кА/м під час нагрівання (крива 1) та охолодження (крива 2) зі швидкостями 20°/хв (рис. 7). При нагріванні намагніченість зростає монотонно з підвищенням температури (рис. 7), що обумовлене зменшенням магнітного моменту за рахунок теплових флуктуацій.

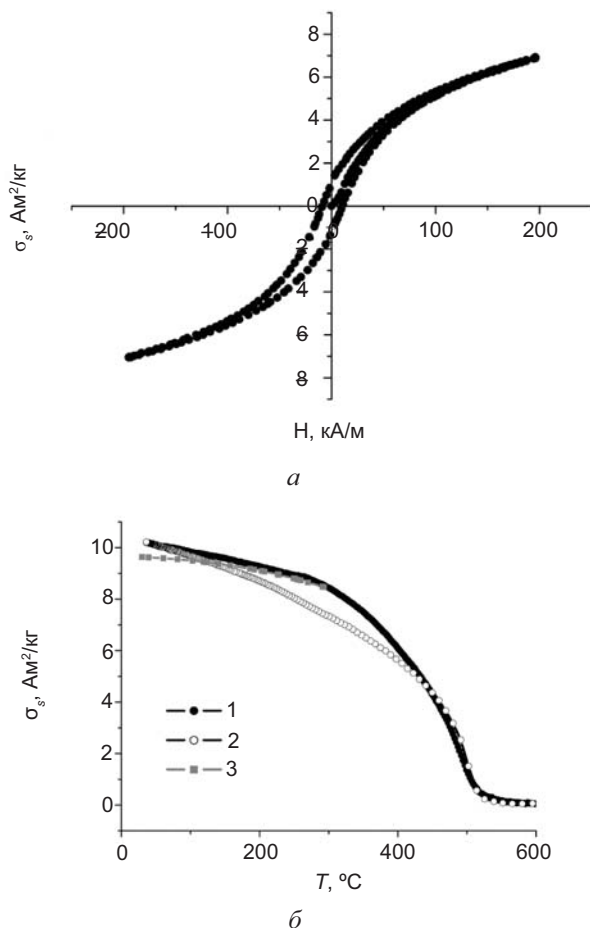


Рис. 7. Початкова крива намагнічування і петля гістерезису магнітного моменту кавітатного карбонізату β -циклодекстрин $\langle \text{FeSO}_4 \rangle$ (а) та температурні залежності його питомої намагніченості насичення (б)

За температури 300 °С спостерігається перегин, наявність котрого свідчить про досягнення температури Кюрі одним з компонентів. Дана температура відповідає точці Кюрі піротину [28]. Вище 300 °С хід намагніченості визначається температурною залежністю намагніченості другої магнітної фази композиту — магнетиту Fe_3O_4 . Зменшення намагніченості практично до нульових значень відповідає температурі Кюрі магнетиту [29]. Шляхом екстраполяції

(крива 3) температурної залежності композиту від температур, вищих за точку Кюрі піротину (300 °С) до кімнатної температури розділяли вклади намагніченостей піротину і магнетиту в загальну питому намагніченість композиту

$$\sigma_s = \Delta\sigma_{SP} + \Delta\sigma_{SM}$$

Прийнявши значення питомих намагніченостей масивних піротину $\sigma_{SP} = 13,3 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ та магнетиту $\sigma_{SM} = 92 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ [28, 29], обчислили їх масовий вміст в досліджуваному композиті, котрий склав 3,5 % мас. та 10,5 % мас., відповідно. Уточнений розрахунок слід провести з урахуванням залежності величин питомих намагніченостей піротину та магнетиту від розмірів частинок [30, 31], провівши попередньо електронно-мікроскопічний аналіз.

Після допування залізом (без КОН-модифікації) питома ємність у від'ємній області потенціалів зростає на 60 % (до 161 Ф/г), а після КОН-модифікації зростає до 312 Ф/г. Результати наведені в табл. 2.

Сьогодні уже не викликає сумнівів, що інтеркаляційна кристалоінженерія може забезпечити можливість синтезу нових сполук, котрі володіють комплексом фізико-хімічних властивостей, які часто важко чи неможливо отримати за допомогою традиційних хімічних методів синтезу. З точки зору структур для накопичення заряду і енергії безсумнівну зацікавленість могли би викликати карбонові супрамолекулярні ієрархічні архітектури. Вище уже був досліджений в означеному ракурсі вперше синтезований кавідандний нанопористий карбон. З другого боку, в недавніх роботах [32—33] було запропоновано дуже цікавий і перспективний підхід в матеріалознавстві пристроїв автономної енергетики, у відповідності до якого вискоєфективний матеріалом для ємнісного накопичення енергії у суперконденсаторах отримується шляхом мікрохвильового електромагнітного опромінення окисленого графіту з наступним наданням пористості шляхом КОН-модифікації. Запропонований нами концептуальний підхід, веде до поєднання двох методик, в результаті чого можна отримати нові карбонові архітектури. З цією метою ми

Значення питомої ємності та положення мінімумів на *C-V* характеристиках супрамолекулярного вугілля

	Кавітандне вугілля		FeSO ₄ — кавітанне вугілля	
	до КОН-модифікації	після КОН-модифікації	до КОН-модифікації	після КОН-модифікації
Питома ємність, Ф/г	101	203	161	312
Рівноважний потенціал (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	-0,27	-0,41	-0,33	-0,52
Положення мінімумів на <i>C-V</i> залежностях (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	-0,45	-0,45	-0,50	-0,60

проводили мікрохвильову обробку графіту інтеркальованого сірчаною кислотою. Був використаний графіт з розміром частинок 300 мкм. Процес обробки гідролізованого інтеркальованого графіту (ГІГ) I стадії проводили в полі електромагнітного мікрохвильового випромінювання частотою 2458 МГц впродовж 10, 20, 40 і 60 секунд. Як виявилось, ширина цього часового інтервалу при заданій потужності електромагнітного випромінювання 700 Вт є достатньою для потрібного ступеня збільшення відстані між графеновими шарами, тобто для формування графенозв'язаних структур.

На рис. 8 наведені дифрактограми (Cu-K α -випромінювання, монохроматизоване відбиванням від площини (002) монокристалу піролітичного графіту) модифікованого графіту у порівнянні з вихідним ГІГ. Як видно, для вихідного гідролізованого інтеркальованого графіту характерне аморфне гало в кутовому інтервалі $2\Theta = 7,5\text{—}23,9^\circ$ (яке відсутнє у вихідному графіті), що добре відповідає літературним даним [34]. Воно практично зникає уже після 10-секундного мікрохвильового опромінення з одночасною появою інтерференційних осциляцій, амплітуда яких зменшується з ростом тривалості опромінення. В літературних джерелах такі осциляції розглядаються як свідчення досконалості графенових утворень [35], товщину яких можна оцінити з періоду таких осциляцій. Однак для нашого випадку це твердження потребує окремого дослідження.

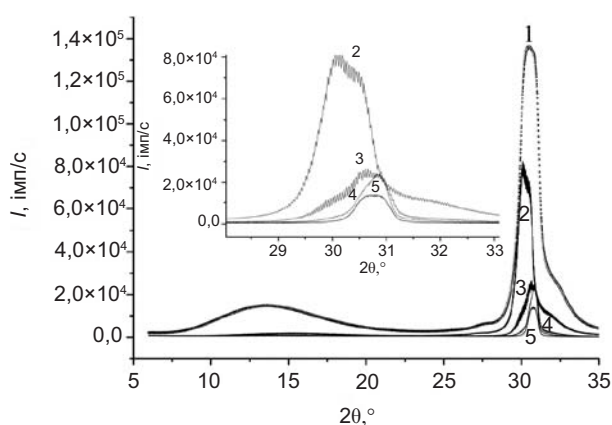


Рис. 8. Рентгенодифрактограми ГІГ до (крива 1) та після розширення в мікрохвильовому електромагнітному полі впродовж 10 (2), 20 (3), 40 (4) та 60 (5) секунд. На вставці — тонка структура дифракційних максимумів

Як показали результати проведених розрахунків, збільшення тривалості термообробки з 10 до 60 секунд спричинює збільшення об'ємного вмісту аморфної фази з 15 до 60 % внаслідок збільшення кількості розірваних зв'язків C—C.

Процеси структурної перебудови, що спостерігаються під час мікрохвильової обробки не є тотожними до послідовного нагрівання при сталих температурах, які досліджували, наприклад в [36]. В ній на основі електронно-мікроскопічних досліджень, було показано, що залишкові сполуки бісульфату графіту (попередник терморозширеного графіту (ТРГ)) на всіх стадіях термообробки, включаючи високотемпературне швидке нагрівання з метою одержання ТРГ, у структурному відношенні являють собою гетерогенну систему. Вона включає

кристали графіту, області структурних неоднорідностей, обумовлені розподілом залишків інтеркаланту з різним ступенем упорядкування, а також принаймні дві фази залишків інтеркаланту різної дисперсності. Температура обробки визначає якісний склад і кількісне співвідношення фазових утворень.

З рис. 8 також можна бачити неординарну динаміку зміни міжплощинної відстані у графенових пакетах, яка при десятисекундному режимі зростає до 3,44 Å з подальшим спадом до 3,36 Å після 20 секундного опромінення. Для 40 і 60-секундних режимів вона починає спадати до міжплощинної відстані вихідного графіту з точністю ±0,01 Å. Враховуючи більш як стократне зростання об'єму при 40 і 60-секундному режимах, можна допустити, що відбувається граничне розширення до структури зв'язаних окремих пачок графенових шарів з сильно збільшеними відстанями між пачками та відновленими за рахунок цього міжплощинними відстанями всередині окремих пачок.

У спектрах малокутового розсіяння досліджуваних матеріалів (рис. 9) спостерігається монотонний спад інтенсивності у всьому діапазоні кутів розсіяння, що вказує на хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей. Особливої уваги заслуговує поведінка кутової залежності інтенсивності для зразка 60-секундного режиму. В даному випадку, на ділянці більших кутів розсіяння залежність в подвійних логарифмічних координатах виявляє лінійний характер, тобто $I(s) \sim s^{-n}$. Зауважимо, що значення показника $n = 4,75$ суттєво перевищує відповідне значення $n = 4$ для закону Порода, що описує асимптотичну поведінку $I(s)$ на великих кутах розсіяння ($s \rightarrow \infty$). Такий результат свідчить про формування перехідного дифузійного шару на межі поділу «матриця-пори».

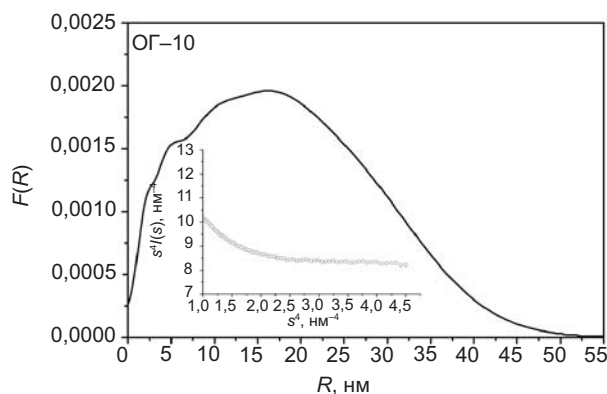
Ймовірно, утворення перехідного шару зумовлене окисненням поверхні графітових кристалітів в процесі мікрохвильового опромінення. Розподіл розсіювальної густини всередині такого шару описується степенною залежністю

$$\rho(r) = \rho_0 \left(\frac{R-r}{\sigma} \right)^\alpha$$

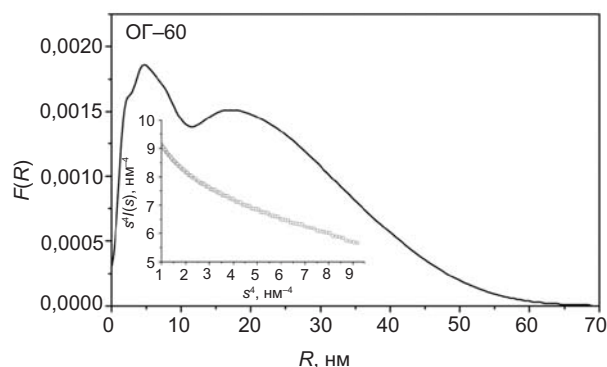
причому

$$\alpha = \frac{1}{2}(n-4),$$

σ — ефективна товщина перехідного шару, ρ_0 , R — густина (радіус) частинки-ядра. У випадку $n = 4$, показник $\alpha = 0$, а отже $\rho(r) = \rho_0$, що відповідає гладкій міжфазній поверхні (закон Порода). Як показали проведені оцінки значення товщини дифузійного шару $\sigma \approx 0,5$ нм.



а



б

Рис. 9. Об'ємні функції розподілу пор за їхнім радіусом інерції для мультиграфену 10-секундного режиму (ліворуч) та 60-секундного режиму (праворуч)

Для більш детального аналізу відмінностей в поведінці кривих інтенсивності в залежності від тривалості обробки, перебуємо криві в координатах Порода:

$$s^4 I(s) = f(s^4)$$

(вставки до рис. 9).

На підставі порівняння обох графіків можна зауважити наступне:

1) в мультиграфені 10-секундного режиму значення $s^4 I(s) \approx \text{const}$ при $s \rightarrow \infty$, отже

виконується закон Порода для розсіяння гладкою міжфазною поверхнею;

2) в мультиграфені 60-секундного режиму спостерігається нетипова спадна залежність $s^4I(s)$ зі збільшенням s , що дає можливість стверджувати про існування розмитої (дифузійної) міжфазної поверхні.

За допомогою моделі полідисперсних сфер проведено розрахунок об'ємних функцій розподілу радіусів пор (рис. 9). Встановлено, що в обох зразках процеси мікрохвильової обробки призводять до формування мезопористої структури з широким розподілом радіусів пор в інтервалі до 60 нм. В зразку 10-секундної тривалості опромінення крива розподілу не має виражених особливостей, а найбільш ймовірний радіус пор $R_{im} \approx 16$ нм. В той же час, крива розподілу пор в зразку 60-секундного режиму виявляє двохмодальний характер і характеризується двома найбільш ймовірними радіусами пор $R_{im}^1 \approx 4,7$ нм та $R_{im}^2 \approx 17,2$ нм. Результати проведеного аналізу показали, що збільшення тривалості термообробки призводить до збільшення на 75 % об'ємної частки нанопор радіусом 2—5 нм.

Комплексний термічний аналіз, котрий дає можливість одночасно проводити термогравиметрію (ТГ) і диференціальний термічний аналіз (ДТА) проводили на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 фірми NETZSCH. Термічну поведінку зразків вихідного інтеркальованого графіту та після обробки у мікрохвильовій печі протягом 10 с та 60 с вивчали в інтервалі температур від кімнатної до 1000 °С в потоці аргону за швидкості нагрівання 10 °С/хв.

Криві ДТА досліджуваних зразків (рис. 10, а) мають єдиний характер — на них вирізняються екзо-ефекти, котрі значно відрізняються за амплітудою. Перший екзо-ефект в інтервалі від кімнатних температур до 800 °С з температурою максимуму 420 °С, другий від 800 °С до 1000 °С з температурою максимуму 880 °С.

Втрата маси вихідного зразка та після обробки у мікрохвильовій печі протягом 10 с зразків (рис. 10, б) в основному проходить в інтервалі температур від 230 °С до 440 °С, тобто в межах першого екзотермічного

перетворення. Зменшення маси, очевидно, викликане стадійним видаленням зв'язаної води, виділенням залишкової кислоти, розкладом поверхневих функціональних груп. У зразку, обробленому у мікрохвильовій печі протягом 60 с, втрата маси не зареєстрована. Очевидно, процеси, відповідальні за втрату маси, відбулися в короткий період часу при мікрохвильовому опроміненні.

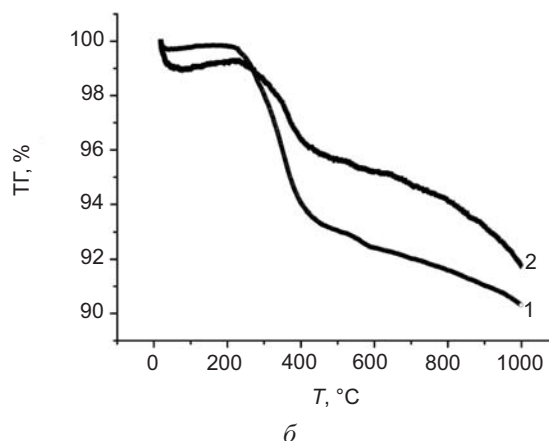
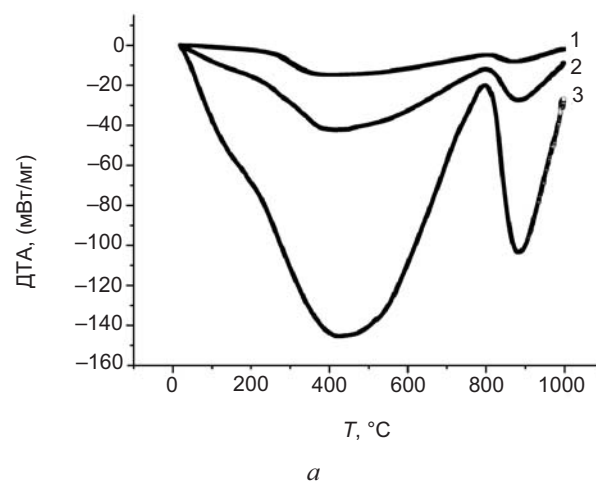


Рис. 10. Криві ДТА (а) та ТГ (б) досліджуваних зразків: 1 — інтеркальований графіт (вихідний), 2, 3 — після обробки мікрохвильовим випромінюванням протягом 10 секунд та 60 секунд відповідно

У вищезазначену отриману за 60-секундним режимом мультиграфенову структуру було впроваджено β -циклодекстрин, в результаті чого на аморфному крилі дифрактограми вихідного розширеного графіту появився дифракційний рефлекс при $2\Theta = 27,95^\circ$ та дифузний максимум в інтервалі кутів $2\Theta = 10\text{—}15^\circ$. Водночас, головний максимум зсунувся у довгохвильову область на $2\Theta = 0,2^\circ$. Утворений клатрат піддавався активаційній карбонізації, як це було зроблено для

гостьового кавітанду. В результаті цього синтезований графено-карбонний композит ієрархічної архітектури у водному розчині гідроксиду калію не виявив задовільної здатності до ефективного ємнісного накопичення енергії: його питома ємність не перевищувала 20 Ф/г. Натомість, дослідження його електрохімічної поведінки в органічному електроліті LiPF_6 в пропіленкарбонаті з літєвим протиелектродом дозволили виявити унікальний механізм його поляризації в діапазоні потенціалів 2,38—3,32 В (відносно літєвого електроду), за яким в області потенціалів 2,38—2,81 В переважає фарадєєвське Li^+ -інтеркаляційне струмоутворення, а при 3,25—3,32 В реалізується псевдоємнісне накопичення енергії за участі аніонів (рис. 11).

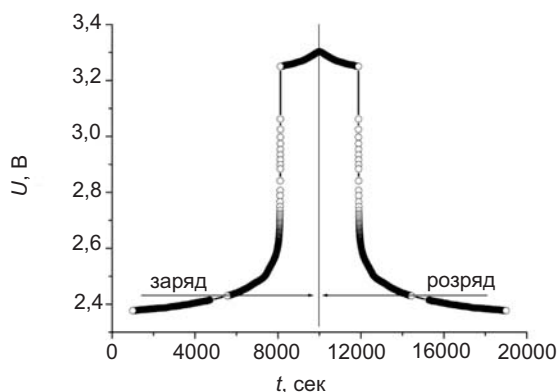


Рис. 11. Гальваностатичний заряд — розряд графено-карбонного композиту ієрархічної архітектури у LiPF_6 в пропіленкарбонаті з літєвим протиелектродом

Це відкриває шлях до створення принципово нових функціонально гібридних пристроїв накопичення енергії, які поєднують в собі функціональні можливості акумулятора і псевдоконденсатора. Псевдоємність останнього становила ~ 1070 Ф/г.

ВИСНОВКИ

1. Передкарбонізаційне допування лляної сировини сульфатом заліза призводить до зміщення рівня Фермі у синтезованому нанопористому вуглеці в енергетичну область з більшою густиною станів і суттєвому росту питомої ємності. Водночас, КОН-модифікація активаційного карбонізатору значно слабше впливає на

положення рівня Фермі і зводиться, головним чином до збільшення пористості.

2. Вперше синтезовано «кавітандне» вугілля з відмінними властивостями ємнісного накопичення заряду на межі його розділу з електролітом (30 % водний розчин КОН). Оптимальні режими процесу активаційної карбонізації є 60-хвилинна тривалість за температури $840 \pm 5^\circ\text{C}$, після чого питома ємність недопованого вуглецю в області від'ємних потенціалів забезпечує ємність ~ 101 Ф/г, а після КОН-модифікації вона зростає до 203 Ф/г.
3. КОН-модифікація «кавітандного» вугілля призводить до збільшення частки мезопор і збільшення за рахунок цього пористого об'єму матеріалу.
4. Попереднє допування β -циклодекстрину сульфатом заліза приводить до формування відповідного кавітату, після активаційної карбонізації якого утворюється кавітандне вугілля, яке представляє собою трифазну систему, що складається з немагнітної нанопористої вуглецевої матриці, котра містить магнітні наночастинки піротину $\text{Fe}_{0,92}\text{S}$ та магнетиту Fe_3O_4 . В результаті його питома ємність у від'ємній області потенціалів зростає на 60 % (до 161 Ф/г). Після КОН-модифікації зростає до 312 Ф/г.
5. Вперше синтезовано і досліджено будову карбонних супрамолекулярних структур з ієрархічною архітектурою.
6. Показано, що процеси структурної перебудови, що спостерігаються під час мікрохвильової обробки окисленого графіту не є тотожними до послідовного нагрівання при сталих температурах.
7. В структурах 10-секундної тривалості опромінення найбільш ймовірний радіус пустот відповідає $R_{im} \approx 16$ нм. Для 60-секундного режиму властивим є двохмодальний характер з двома найбільш ймовірними радіусами пустот $R_{im}^1 \approx 4,7$ нм та $R_{im}^2 \approx 17,2$ нм.
8. Графено-карбонний композит ієрархічної архітектури в одномолярному розчині LiPF_6 в пропіленкарбонаті з літєвим протиелектродом забезпечує

функціональну гібридність акумулятора і псевдоконденсатора накопичення енергії. Псевдоємність останнього становила ~ 1070 Ф/г.

ЛІТЕРАТУРА

- Shukla A. K., Sampath S. and Vijayamohan K. Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries // *Current Science*. — 2000. — Vol. 79, No. 12. — P. 1656—1661.
- Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. — 2000. — No. 45. — P. 2483—2498.
- Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors*. // New York: Plenum Publishing, 1999. — 698 p.
- Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсаторы // *Электрохимия*. — 2002. — Т. 38, № 9. — С. 1043—1068.
- Dietz S., Nquen V. Monolithic carbon electrodes for double layer capacitors // *Proc. 10-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices*. — Deerfield Beach. — 2000. — 7 p.
- Shi H. Activated carbons and double layer capacitance // *Electrochim. Acta*. — 1996. — No. 41. — P. 1633—1639.
- Bockris J. O'M., Devanathan M. A., Muller K. On the structure of charge interfaces // *Proceedings of the Royal Society*. — 1963. — Т. 274. — 55 p.
- Gryglewicz Grażyna, Machnikowski Jacek, Lorenc-Grabowska Ewa, Lota Grzegorz and Frackowiak Elzbieta. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance // *Electrochimica Acta*. — 2005. — Vol. 50, No. 5. — P. 1197—1206.
- Little A. D. Overview of electrochemical capacitors: comparison with batteries // *Proc. 4-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices*. — Deerfield Beach. — 1994. — 32 p.
- Endo M., Takeda T., Kim Y. J., Koshiba K. and Ishii K. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons // *Carbon Science*. — 2001. — Vol. 1, No. 3—4. — P. 117—128.
- Zheng J. P. Apply Energy Density Theory to Nanogate Capacitors // *Proc. The 14th international seminar on double layer capacitors and hybrid energy storage devices*. — Deerfield Beach. — 2004. — P. 142—154.
- Zheng J. P., Jow T. R. A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors // *J. Electrochem. Soc.* — 1995. — Vol. 142, No. 1. — P. L6—L8.
- McKeown D. A., Hagans P. L., Carette L. P. L., Russell A. E., Swider K. E., Rolison D. R. Structure of Hydrous Ruthenium Oxides: Implications for Charge Storage // *J. Phys. Chem. B*. — 1999. — Vol. 103, No. 23. — P. 4825—4832.
- Conway B. E., Andreas H. A., Pell W. G. Specific ion effects on double layer capacitance of a C-Cloth electrode showing extended charge acceptance // *Proc. The 14-th international seminar on double layer capacitors and hybrid energy storage devices*. — Deerfield Beach. — 2004. — P. 155—176.
- Bakhmatyuk V. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M., Kulyk Yu. O. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // *Electrochimica Acta*. — 2007. — No. 52. — P. 6604—6610.
- Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. — М.: Мир, 1982. — 664 с.
- Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. — Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1998. — 333 с.
- Стид Д. В., Этвуд Д. Л. Супрамолекулярная химия. В двух томах. — Москва: Академкнига, 2007. — Т. 1. — 480 с., Т. 2. — 416 с.
- Yongbin Ji, Tiehu Li, Li Zhu, Xiaoxian Wang, Qilang Lin. Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation // *Applied Surface Science*. — 2005. — No. 254. — P. 506—512.
- Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Stotsko Z. A., Kulyk Yu. O., Mudry S. I., Strelchuk V. V., Budzulyak S. I., Dovbeshko G. I., Fesenko O. M. Changes in the fractal and electronic structures of activated carbons produced by ultrasonic radiation and the effect on their performance in supercapacitors // *Archives of Materials Science and Engineering*. — 2012. — No. 57. — P. 28—37.
- Кондир А. И., Борисюк А. К., Паздрій І. П., Швачко С. Г. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів // *Вібраниї в техніке и технологиях*. — 2004. — Т. 34, № 2. — С. 41—43.
- Швец Р. Я., Григорчак И. И., Борисюк А. К.,

- Швачко С. Г., Кондырь А. И., Балук В. И., Курепа А. С., Рачий Б. И. Новые нанопористые биоуглероды с примесью железа и кремния: синтез, свойства, применение для суперконденсаторов // *Физика твердого тела*. — 2014. — Т. 56, № 10. — С. 1957—1963.
23. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В. *Электрохимический импеданс*. — Москва: Наука, 1991. — 336 с.
 24. *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application* / Ed. Barsoukov E. and Macdonald J. R. — Wiley interscience (Canada), 2005. — 585 p.
 25. Gerischer H. An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level // *J. Phys. Chem.* — 1985. — No. 89. — P. 4249—4251.
 26. Gerischer H., McIntyer R., Scherson D., Storck W. Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements // *J. Phys. Chem.* — 1987. — No. 91. — P. 1930—1935.
 27. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*: — 2-е изд. — Москва: Мир, 1984. — 310 с.
 28. Li F., Franzen H. F. Ordering, Incommensuration, and Phase Transitions in Pyrrhotite: Part II: A High-Temperature X-Ray Powder Diffraction and Thermomagnetic Study // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1996. — No. 126. — P. 108—120.
 29. Lovrie W. Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties // *Geophysical research letters*. — 1990. — Vol. 17, No. 2. — P. 159—162.
 30. Горбик П. П., Мищенко В. Н., Абрамов Н. В., Усов Д. Г., Трощенко Ю. Н. Магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4 , полученных жидко- и твердофазным синтезом // *Поверхность*. — 2009. — Вып. 1(16).
 31. O'Reilly W., Hoffmann V., Chouker A. C., Soffel H. C. and Menyeh A. Magnetic properties of synthetic analogues of pyrrhotite ore in the grain size range 1–24 μm // *Geophysical Journal International*. — 2000. — No. 142. — P. 669—683.
 32. Stoller M.D., Park S.J., Zhu Y.W., An J.H. and Ruoff R.S. Graphene-Based Ultracapacitors // *Nano Letters*. — 2008. — Vol. 8, No. 10. — P. 3498—3502.
 33. Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y. *Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials* // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — No. 113. — P. 13103—13107.
 34. Гадзыра Н. Ф., Семенов Ю. И., Черныш И. Г. Изменение структуры остаточных соединений интеркалированного квази-монокристалла графита при нагреве // *Доклады АН УССР*. — 1990. — № 12. — С. 57—61.
 35. Chuev M. A., Pashaev È. M., Koval'chuk M. V., Kvardakov V. V. Phase relations and the shape of the X-ray rocking curves from heterostructures with quantum wells // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2009. — Vol. 90., No. 3. — P. 186—190.
 36. Семенов Ю. И., Пятковский М. Л. *Терморасширенный графит* // *Неорганическое материаловедение* // Под ред. Г. Г. Гнесина и В. В. Скорохода. — Киев: «Наукова думка», 2008. — Т. 2, Кн. 2. — С. 410—425.

LITERATURA

1. Shukla A. K., Sampath S. and Vijayamohanan K. Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries // *Current Science*. — 2000. — Vol. 79, No. 12. — P. 1656—1661.
2. Kötze R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. — 2000. — No. 45. — P. 2483—2498.
3. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors*. // New York: Plenum Publishing, 1999. — 698 p.
4. Vol'fkovich Yu. M., Serdyuk T. M. *Elektrohimicheskie kondensatory* // *Elektrohimiya*. — 2002. — Т. 38, No. 9. — P. 1043—1068.
5. Dietz S., Nquen V. Monolithic carbon electrodes for double layer capacitors // *Proc. 10-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices*. — Deerfield Beach. — 2000. — 7 p.
6. Shi H. Activated carbons and double layer capacitance // *Electrochim. Acta*. — 1996. — No. 41. — P. 1633—1639.
7. Bockris J. O'M., Devanathan M. A., Muller K. On the structure of charge interfaces // *Proceedings of the Royal Society*. — 1963. — Vol. 274. — 55 p.
8. Gryglewicz Grażyna, Machnikowski Jacek, Lorenc-Grabowska Ewa, Lota Grzegorz and Frackowiak Elzbieta. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance // *Electrochimica Acta*. — 2005. — Vol. 50, No. 5. — P. 1197—1206.
9. Little A. D. Overview of electrochemical

- capacitors: comparison with batteries // Proc. 4-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. — Deerfield Beach. — 1994. — 32 p.
10. Endo M., Takeda T., Kim Y. J., Koshiba K. and Ishii K. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons // Carbon Science. — 2001. — Vol. 1, No. 3—4. — P. 117—128.
 11. Zheng J. R. Apply Energy Density Theory to Nanogate Capacitors // Proc. The 14-th international seminar on double layer capacitors and hybrid energy storage devices. — Deerfield Beach. — 2004. — P. 142—154.
 12. Zheng J. P., Jow T. R. A. New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors // J. Electrochem. Soc. — 1995. — Vol. 142, No. 1. — P. L6—L8.
 13. McKeown D. A., Hagans P. L., Carette L. P. L., Russell A. E., Swider K. E., Rolison D. R. Structure of Hydrated Ruthenium Oxides: Implications for Charge Storage // J. Phys. Chem. B. — 1999. — Vol. 103, No. 23. — P. 4825—4832.
 14. Conway B. E., Andreas H. A., Pell W. G. Specific ion effects on double layer capacitance of a C-Cloth electrode showing extended charge acceptance // Proc. The 14-th international seminar on double layer capacitors and hybrid energy storage devices. — Deerfield Beach. — 2004. — P. 155—176.
 15. Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M., Kulyk Yu. O. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // Electrochimica Acta. — 2007. — No. 52. — P. 6604—6610.
 16. Mott N., Devis E. Elektronnyye processy v nekrystallicheskih veschestvah. — M.: Mir, 1982. — 664 p.
 17. Len Zh.-M. Supramolekulyarnaya himiya. Koncepcii i perspektivy. — Novosibirsk: Nauka. Sibirskoe predpriyatye RAN, 1998. — 333 p.
 18. Stid D. V., Etvud D. L. Supramolekulyarnaya himiya. V dvuh tomah. — Moskva: Akademkniga, 2007. — Vol. 1. — 480 p., Vol. 2. — 416 p.
 19. Yongbin Ji, Tiehu Li, Li Zhu, Xiaoxian Wang, Qilang Lin. Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation // Applied Surface Science. — 2005. — No. 254. — P. 506—512.
 20. Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Stotsko Z. A., Kulyk Yu. O., Mudry S. I., Strelchuk V. V., Budzulyak S. I., Dovbeshko G. I., Fesenko O. M. Changes in the fractal and electronic structures of activated carbons produced by ultrasonic radiation and the effect on their performance in supercapacitors // Archives of Materials Science and Engineering. — 2012. — No. 57. — P. 28—37.
 21. Kondir A. I., Borisjuk A. K., Pazdrij I. P., Shvachko S. G. Zastosuvannya vibracijnogo magnitometra dlya fazovogo analizu special'nih stalej ta splaviv // Vibracii v tehnikе i tehnologiyah. — 2004. — Vol. 34, No. 2. — P. 41—43.
 22. Shvec R. Ya., Grigorchak I. I., Borisjuk A. K., Shvachko S. G., Kondyr' A. I., Baluk V. I., Kurepa A. S., Rachij B. I. Novye nanoporistyе biouglerody s primes'yu zheleza i kremniya: sintez, svoystva, primenenie dlya superkondensatorov // Fizika tverdogo tela. — 2014. — Vol. 56, No. 10. — P. 1957—1963.
 23. Stojnov Z. B., Grafov B. M., Savova-Stojnova B., Elkin V. V. Elektrohimičeskij impedans. — Moskva: Nauka, 1991. — 336 p.
 24. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. Barsoukov E. and Macdonald J. R. — Wiley interscience (Canada), 2005. — 585 p.
 25. Gerischer H. An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level // J. Phys. Chem. — 1985. — No. 89. — P. 4249—4251.
 26. Gerischer H., McIntyer R., Scherson D., Storck W. Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements // J. Phys. Chem. — 1987. — No. 91. — P. 1930—1935.
 27. Greg S., Sing K. Adsorbciya, udel'naya poverhnost', poristost': — 2-e izd. — Moskva: Mir, 1984. — 310 p.
 28. Li F., Franzen H. F. Ordering, Incommensuration, and Phase Transitions in Pyrrhotite: Part II: A High — Temperature X-Ray Powder Diffraction and Thermomagnetic Study // Journal of Solid State Chemistry. — 1996. — No. 126. — P. 108—120.
 29. Lovrie W. Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties // Geophysical research letters. — 1990. — Vol. 17, No. 2. — P. 159—162.
 30. Gorbik P. P., Mischenko V. N., Abramov N. V., Usov D. G., Troschenkov Yu. N. Magnitnye svoystva nanochastic Fe₃O₄, poluchennyh

- zhidko- i tverdogaznym sintezom // Poverhnost'. — 2009. — Vip. 1(16).
31. O'Reilly W., Hoffmann V., Chouker A. C., Soffel H. C. and Menyeh A. Magnetic properties of synthetic analogues of pyrrhotite ore in the grain size range 1—24 μm // Geophysical Journal International. — 2000. — No. 142. — P. 669—683.
 32. Stoller M. D., Park S. J., Zhu Y. W., An J. H. and Ruoff R. S. Graphene-Based Ultracapacitors // Nano Letters. — 2008. — Vol. 8, No. 10. — P. 3498—3502.
 33. Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials // J. Phys. Chem. C. — 2009. — No. 113. — P. 13103—13107.
 34. Gadzyra N. F., Semencov Yu. I., Chernysh I. G. Izmenenie struktury ostatochnyh soedinenij interka-lirovannogo kvazimonokristalla grafitu pri nagreve // Doklady AN USSR. — 1990. — No. 12. — P. 57—61.
 35. Chuev M. A., Pashaev È. M., Koval'chuk M. V., Kvardakov V. V. Phase relations and the shape of the X-ray rocking curves from heterostructures with quantum wells // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. — 2009. — Vol. 90., No. 3. — P. 186—190.
 36. Semencov Yu. I., Pyatkovs'kij M. L. Termorasshirenyj grafit // Neorganicheskoe materialovedenie // Pod red. G. G. Gnesina i V. V. Skorohoda. — Kiev: «Naukova dumka», 2008. — Vol. 2, Kn. 2. — P. 410—425.