

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ „ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**САДОВА МАРІЯ МИХАЙЛІВНА**

УДК 538.971:621.311.6:541.136.88

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

01.04.07 – фізика твердого тіла  
05 Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

\_\_\_\_\_ М.М. Садова

Науковий керівник Бордун Ігор Михайлович, кандидат фізико-математичних наук, доцент

**Львів – 2018**

## 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 і проведена його модифікація методами ультразвукового впливу у докавітаційному та кавітаційному режимах. Показано на основі аналізу рентгеноструктурних даних досліджуваних матеріалів, що всі вони характеризуються мікронеоднорідною будовою, яка виявляється у формуванні графітоподібних і графенових нанокристалів, розподілених в аморфній фазі. Слід відзначити, що домінуючий внесок (від 75 до 82%) в кристалоподібну складову дають тривимірні графітоподібні кристаліти. Встановлено, що ультразвукове опромінення у докавітаційному і кавітаційному режимах синтезованих біовуглеців не лише ефективно подрібнює частинки вугілля, але зменшує загальну кількість поверхневих груп. При цьому відбувається зростання гідрофільності без значних змін пористої структури. Такі зміни покращують коефіцієнт використання активної поверхні вугілля при його застосуванні у якості активного матеріалу електродів суперконденсаторів, підвищуючи його питому ємність. Проведено імпедансний аналіз активованих вуглецевих матеріалів до та після ультразвукового опромінення, який показує зсув рівня Фермі в область з більшою густиною делокалізованих електронних станів. Це є причиною деблокування ємності шару Гельмгольца за рахунок збільшення ємності шару області просторового заряду у вуглецевому матеріалі. Такий перерозподіл значень ємностей, що формують подвійний електричний шар, після впливу ультразвуку покращує характеристики суперконденсаторів, а саме збільшує їхню питому ємність.

Для синтезованих біовуглеців встановлено наявність асиметризації вольт-фарадних залежностей при додатній і від'ємній поляризаціях. При цьому сильне зростання питомої ємності у анодній області потенціалів до 163 Ф/г, 172 Ф/г і 214 Ф/г відповідно для активованого вугілля марки БАУ-А і синтезованого з бурякового жому та зі стебел кукурудзи, забезпечує їх безальтернативну ефективність при застосуванні в якості від'ємного електрода несиметричного суперконденсатора.

Встановлено, що ультразвукове опромінення у кавітаційному режимі збільшує сорбційну здатність активованого вугілля до широкого спектру нафтопродуктів. Особливо цей ефект стає відчутним при поглинанні дизпалива активованим вугіллям зі стебел кукурудзи – поглинання збільшується на 50% у порівнянні з поглинанням немодифікованим активованим вугіллям. Встановлено, що ізотерми адсорбції метиленового синього з водних розчинів для усіх досліджених видів активованого вугілля можна описати як ізотерми II типу. Такий тип ізотерм промодельовано моделлю Ленгмюра. На основі результатів моделювання розраховано питомі площі поверхні за величиною граничної кількості поглинутого барвника. Встановлено, що метод визначення питомої площі поверхні різних видів вугілля за допомогою поглинання метиленового синього з водних розчинів досить добре узгоджується з результатами, отриманими за допомогою стандартної методики адсорбції азоту, якщо враховувати гідрофільні властивості поверхні активованого вугілля. Цей метод можна пропонувати як простий метод оцінки площі поверхні вуглецевих сорбентів, оскільки він не потребує складного обладнання та є достатньо швидким.

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

## 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 precavitational and cavitation regimes of synthesized bio-carbons not only efficiently shreds coal 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 coal when it is used as an active material of electrodes of supercapacitors 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.

## СПИСОК НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 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. – Р. 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 9<sup>th</sup> 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.



## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	12
ВСТУП .....	13
РОЗДІЛ 1. Одержання, модифікація і застосування активованих вуглецевих матеріалів .....	19
1.1. Способи одержання та основні властивості вуглецевих матеріалів на основі рослинної сировини .....	19
1.1.1. Хімічні властивості поверхні активованого вугілля .....	24
1.2. Методи “pre-“ і “post-“спряженої модифікації структури вуглецевих матеріалів.....	27
1.3. Адсорбційні властивості активованих вуглеців та їх застосування для вирішення завдань екології .....	30
1.4. Поляризаційні властивості активованих вуглецевих матеріалів та їх використання для виготовлення суперконденсаторів .....	35
1.4.1. Електрофізичні властивості вуглецевих матеріалів .....	36
1.4.2. Подвійний електричний шар на межі розділу електроду з електролітом .....	37
1.4.3. Вплив поверхневих функціональних груп на властивості ПЕШ .....	43
РОЗДІЛ 2. Методики одержання, модифікації та дослідження вуглецевих матеріалів .....	48
2.1. Вибір вихідної сировини рослинного походження та методика одержання активованого вугілля .....	48
2.2. Методика ультразвукового модифікування вуглецевих матеріалів у докавітаційному і кавітаційному режимах .....	51
2.3. Електрохімічна активація водних розчинів .....	54
2.4. Дослідження структурних характеристик вуглецевих матеріалів .....	58
2.4.1. Метод рентгенівської дифракції .....	58

2.4.2. Метод малокутового розсіювання рентгенівських променів .....	59
2.4.3. Електронна мікроскопія .....	60
2.4.4. Дослідження пористої структури та питомої поверхні методом ізотермічної адсорбції/десорбції азоту.....	61
2.5 Дослідження складу хімічних поверхневих груп титриметричним методом Боема.....	64
2.6. Дослідження гідрофільності поверхні активованих вуглецевих матеріалів .....	67
2.7. Дослідження нафтопоглинання та сорбційних властивостей активованих вуглеців з водних розчинів .....	68
2.8. Дослідження поляризаційних властивостей активованих вуглеців методами імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії .....	70
РОЗДІЛ 3. Структурні характеристики нанопористих біовуглеців .....	78
3.1. Дослідження структури активованого вугілля методом рентгенівської дифракції .....	78
3.2. Дослідження структури активованого вугілля методом малокутового розсіювання рентгенівських променів .....	84
РОЗДІЛ 4. Дослідження адсорбційних властивостей нанопористого активованого вугілля .....	92
4.1. Дослідження впливу ультразвукового модифікування на зольність та водневий показник активованого вугілля .....	92
4.2. Дослідження гідрофільних та гідрофобних властивостей активованого вугілля до та після ультразвукового модифікування .....	96
4.3. Дослідження впливу ультразвукового модифікування на склад та кількість поверхневих груп нанопористого активованого вугілля .....	99

4.4. Дослідження сорбції нанопористим активованим вугіллям нафтопродуктів .....	100
4.5. Метод оцінки питомої площі поверхні активованого вугілля за адсорбцією метиленового синього .....	102
РОЗДІЛ 5. Дослідження ефективності ємнісного накопичення енергії на межі вугільний електрод/електроліт .....	110
5.1. Хронопотенціографічні дослідження електродів з нанопористого активованого вугілля та визначення їх питомої ємності .....	110
5.2. Аналіз вольтамперограм суперконденсаторів, виготовлених з активованого вугілля до та після ультразвукового модифікування .....	112
5.3. Вплив електрохімічної активації на властивості активованого вугілля .....	115
5.4. Вплив ультразвукового модифікування на електронну будову активованого вугілля .....	117
5.5. Дослідження поляризаційних властивостей нанопористого активованого вугілля у катодній та анодній області потенціалів .....	122
ВИСНОВКИ .....	130
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	132

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АВ – активоване вугілля;

УЗ – ультразвук;

МРРП – малокутове розсіяння рентгенівських променів;

ЕХА – електрохімічно активований розчин;

ЕК – електрохімічний конденсатор;

СК – суперконденсатор;

ПЕШ – подвійний електричний шар;

ПФГ – поверхневі функціональні групи;

МС – метиленовий синій;

ЦВА – циклічна вольтамперограма;

АВК – активоване вугілля з качанів кукурудзи;

АВЛ – активоване вугілля з листя кукурудзи;

АВС – активоване вугілля зі стебел кукурудзи;

АВЖ – активоване вугілля з бурякового жому.

## ВСТУП

**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 отриманого 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 м<sup>2</sup>/г до 2000 м<sup>2</sup>/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 завдань, 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), 16<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016 “Ecology and environmental protection” (Albena, Bulgaria, 2016), 16<sup>th</sup> 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), 9<sup>th</sup> 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.

## РОЗДІЛ 1. ОДЕРЖАННЯ, МОДИФІКАЦІЯ І ЗАСТОСУВАННЯ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

### 1.1. Способи одержання та основні властивості вуглецевих матеріалів на основі рослинної сировини

Важливий внесок в адсорбційні процеси вносять такі характеристики адсорбентів як пориста структура, їх хімічна природа та величина питомої поверхні. Саме такі властивості відіграють важливу роль у вирішенні проблем із загостренням екологічної ситуації, необхідністю комплексного очищення як питної води, так і стічних вод, очищення газових викидів, розроблення нанотехнологій з використанням високопористих матеріалів, підвищення енергоємнісних та потужнісних характеристик електрохімічних джерел живлення та суперконденсаторів. Для вирішення будь-якої практичної адсорбційної задачі чи задачі енергетичного забезпечення виникає потреба у розробці нових підходів та методів створення промислових адсорбентів та матеріалів з розвиненою поверхнею. Саме тому вивчення поверхні і структури твердотільних адсорбентів має велике наукове та технічне значення [1].

Структура споживання активованих вуглецевих матеріалів за даними роботи [2], характеризується наступними показниками (у %):

- |                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| • виробництво харчових продуктів  | 42,6 |
| • технологічне використання       | 38,0 |
| • охорона довкілля                | 10,0 |
| • очищення питної води            | 4,7  |
| • виробництво медичних препаратів | 4,7  |

Серед перспективних сорбентів в першу чергу слід виділити наноструктуровані вуглецеві матеріали, отримані шляхом термоокислюючої реакції рослинної сировини. В якості сировини використовують деревину різноманітних порід, торф та торф'яний напівкокс з невеликим вмістом золи, викопне вугілля різного ступеня метаморфізму (буре, кам'яне вугілля,

антрацити), напівкокси та кокси на їх основі, соломі, тростину, рисову та соняшникову шкарлупу, кукурудзяні качани, шкарлупу горіхів та кісточки плодів, а також шкіру, шерсть, м'ясо, кров та кістки тварин, рибу, морські водорості, відходи целюлозно-паперової, гідролісної та цукрової промисловості, полімерні смоли та інші матеріали, які містять вуглець.

У процесі карбонізації та активації вуглецевих матеріалів отримуються різні види вугілля, які, відповідно, мають різні властивості поверхневих груп, різну ступінь обгару, різний розподіл пор. Недоліком основних методів активації є втрати внаслідок вигорання значної частини вихідної вуглецевмісної сировини, а також складність керування властивостями отриманого вугілля. Тому на перше місце в технологічних процесах поряд з дешевизною та екологічністю починають виходити методи модифікації вже отриманих вуглецевих матеріалів [3-5].

Здебільшого проводять хімічну та фізичну активації карбонізованих матеріалів [6]. Хімічну активацію проводять в присутності хімічних реагентів як сірчаний калій, фосфорна та сірчана кислоти, хлористий цинк та ін. Фізична активація відбувається в присутності газоподібних окислювачів. Найчастіше ними служать пари води, діоксид вуглецю або кисень. Незважаючи на відмінність механізмів дії різних окиснювачів, результати можуть бути схожими, якщо степінь активації є однаковою.

Основною метою карбонізації є максимальне підвищення вмісту вуглецю, видалення летючих компонентів, як результат – отримання матеріалу з високою питомою поверхнею та великою кількістю пор. Термодинамічний аналіз піролізу вуглецевих матеріалів дозволяє виділити такі групи процесів та механізмів [7]:

- реакції крекінгу та дегідрогенізації неароматичних молекул;
- циклічність вуглеводневих ланцюгів з  $n > 6$  в ароматику з розривом побічних ланцюгів;
- поліконденсація ароматики в більш стабільні поліядерні ацени.

Дані реакції накопичують плоскі утворення із гексагонів – структурних елементів графенів. Водночас реакції супроводжуються виділенням побічних газоподібних продуктів, що захоплюють частину вуглецю [7].

Продукти термічного розпаду рослинної сировини взаємодіють між собою та з поверхнею вуглецю, утворюючи вторинні продукти, які, в свою чергу, зазнають змін розпадаючись чи внаслідок реакції з іншими елементами. Це все значно ускладнює процес перетворення деревини в кінцеві продукти піролізу. Рідка фаза складається майже з усіх класів органічних сполук – спиртів, кетонів, простих та складних ефірів, фенолів, різних ароматичних та інших сполук [8].

Основними процесами, що протікають в інтервалі температур 400-700°C, є ароматизація з виділенням водню і конденсація фрагментів C<sub>4</sub> у «вуглецевий полімер». Конденсація C<sub>4</sub> може відбуватись за двома механізмами: вздовж та поперек нової структури. При полімеризації вздовж структури, фрагменти C<sub>4</sub> з'єднуються у вигляді ланцюга, де формуються графітоподібні шари. При поперечній полімеризації з'єднання фрагментів також утворюють ланцюг, який росте уже в поперечному напрямку. Взаємодія сусідніх ланцюгів породжує нові шари [9].

При зростанні температури карбонізації до 950°C збільшується розмір мікрочастин, з'єднання яких є наслідком наявності ароматичних конденсованих систем. Іншим наслідком є зменшення міжплощинної відстані, результатом чого є ущільнення структури твердих залишків піролізу. Схожий характер спостерігається при впливі на питому поверхню тривалості витримки сировини при кінцевій температурі піролізу [10]. За результатами роботи [11], оптимальний час витримки при термічній обробці становить 1 год.

Спостерігається відмінність і за структурними, і за текстурними характеристиками активованого вугілля, отриманого зі зразків целюлози навіть при однаковому хімічному складі. Процеси карбонізації при однакових умовах рослинної сировини різного типу ще більш складні. Різниця полягає як і у

складі продуктів, які виділяються внаслідок піролізу та є наявними в карбонізованому зразку, так і за структурним характеристикам карбонізату.

Розрізняють два методи формування високорозвиненої пористої поверхні вуглецевих матеріалів [12]:

- хімічна активація;
- фізична активація.

При хімічній активації відбувається просочування хімічними агентами, зазвичай кислотами, внаслідок чого відбувається нагрівання в струмі азоту в температурному діапазоні 450-900°C, в залежності від виду використовуваного агента [12-14]. Карбонізація та активація проходять одночасно і метод дозволяє отримувати матеріали з розвиненою поверхнею та певними розмірами мікропор. Саме тому, ці матеріали бажані для використання в рідкофазних процесах. Температурний рівень при проходженні хімічної активації є меншим в порівнянні з фізичною, але застосування методу хімічної активації ускладнено утворенням великих об'ємів газоподібних та рідких відходів, які містять в собі токсичні компоненти, що потребує додаткових витрат на екологічні заходи їх вирішення, а також необхідність додаткового відмивання отриманих вуглецевмісних продуктів, що спричиняє збільшення собівартості кінцевого продукту.

З метою екологічної безпеки найбільш широкого застосування набув метод фізичної активації. Фізична активація – це процес, в якому прекурсор перетворюється в активоване вугілля за допомогою газифікації. Даний процес відбувається в два етапи. Карбонізація – перший етап, внаслідок якого відбувається утворення звичайного непористого вугілля шляхом піролізу прекурсора в температурному діапазоні 600-900°C в інертній атмосфері. Активація – другий етап, який включає в себе взаємодію вугілля з окиснюючими газами як CO<sub>2</sub> чи водяною парою в температурному інтервалі 600-1200°C, внаслідок чого відбувається видалення більш розупорядкованого вуглецю і утворення добре розвинутої мікропористої структури [7]. Слід додати, що молекули води, володіючи великим дипольним моментом,

найменшим кінетичним діаметром та великою швидкістю руху, легко проникають вглиб мезопор вуглецевого матеріалу та, відповідно, краще сприяють розвитку мікропор в порівнянні з активуванням чистим діоксидом вуглецю чи кисню. Оптимальний температурний режим ізотермічної витримки становить 850-950°C [10-12]. Взаємодію можна представити рівнянням [12]:



Пари води неперервно надходять до поверхні пор вугілля, а утворені летючі продукти (CO та H<sub>2</sub>) виводяться із зони реакції.

У роботі [15] припускають, що більшість моделей газифікації вуглецю залежать від двох факторів, якими визначається швидкість процесу в кінетично контрольованому режимі: хімічного та структурного. Хімічний фактор залежить від типу окислювача, тиску, температури та здатності вуглецевої матриці до взаємодій. Структурний фактор – від пористості, поверхні, розподілу пор за розмірами. Саме тому вплив цих факторів на кінетику активації можна розділити і проводити дослідження незалежно.

Аналізуючи результати виробництва АВ із сільськогосподарських відходів, можна стверджувати, що мікроструктура АВ залежить від текстури вихідної сировини, тобто від вмісту лігніну і целюлози. Вугілля із лігніну володіє великим сумарним об'ємом пор в порівнянні з вугіллям, отриманим з целюлози [16]. За результатами роботи [17] бачимо, що лігнін робить основний внесок для виходу отриманого вугілля, тобто є основним компонентом для синтезу АВ. В роботі [18] зроблено аналіз багатьох видів біомаси, як результат – значний вплив на кінцевий продукт має вибір сировини. Аналізуючи роботу [19], бачимо, що легше активувати вугілля, отримане із матеріалу, що містить велику кількість целюлози, аніж вугілля, яке містить велику кількість лігніну. Основним фактором була швидкість активації обох видів вугілля. Значення питомої поверхні і пористості вугілля були більшими для матеріалу з високим вмістом лігніну, ніж для вугілля з високим вмістом целюлози.

### 1.1.1. Хімічні властивості поверхні активованого вугілля

АВ є різновидом мікрокристалічного вуглецю. І в об'ємі, і на поверхні основним структурним елементом АВ є складова частина кристалічної ґратки графіту – система конденсованих ароматичних кілець [20]. В цій системі у кожного атома вуглецю є три валентних електрона, зв'язаних із сусідніми атомами міцними повністю насиченими  $\sigma$ -зв'язками, а четвертий  $\pi$ -електрон делокалізований і може вільно переміщатись по системі сполучених зв'язків.

АВ володіє неупорядкованою шаруватою будовою, яка характеризується відсутністю строгої трьохвимірної впорядкованості елементарних шарів. Розміри графітоподібних мікрокристалітів вугілля залежать від умов синтезу і складають 2-2,5 нм (довжина) та 1,3 нм (висота). Один мікрокристаліт може вміщати 3-4 паралельних вуглецевих шари, які, на відміну від графіту, неупорядковано зміщені один відносно одного. Величина міжшарової відстані непостійна і коливається в межах від 0,34 до 0,37 нм [7, 21].

Хімічний склад АВ характеризується, насамперед, вмістом вуглецю, частка якого складає 75-95%. Також до його складу входять кисень, гідроген, нітроген, а також мінеральні компоненти, які є зольним залишком активованого вугілля після повного згорання в кисневовмісній атмосфері. Додатковими компонентами АВ можуть бути і інші елементи, які вводяться в технологічний процес при проведенні хімічної активації чи при отриманні кінцевої продукції, наприклад калій, цинк тощо.

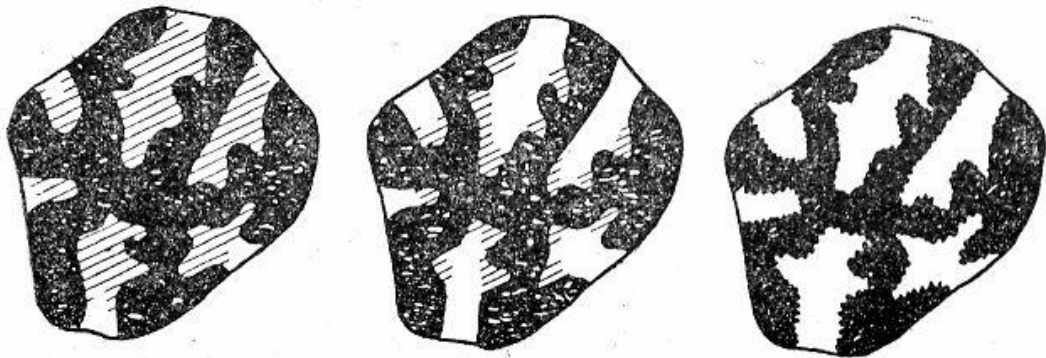


Рис. 1.1. Зміна структури вугілля при його активуванні



Проведення докладного аналізу хімії поверхні різних видів вуглецевих матеріалів з метою наступного зіставлення з їх електрохімічними властивостями в даний час неможливо, в першу чергу, через надзвичайно складний характер впливу різних чинників (тип вихідної сировини, технологія отримання, режим подальшої активації або графітизації, тощо) на хімічну структуру поверхні різних форм вуглецевих матеріалів.

Серед усіх видів синтезованих вуглеців найбільш дослідженим є АВ, хімія поверхні яких розглянута у ряді монографій і оглядів [2, 4]. Відомо, що АВ характеризується найширшим спектром електронних станів атома вуглецю в порівнянні з іншими перехідними формами вуглецю. Тому можна вважати, що в першому наближенні дані про поверхневі хімічні сполуки АВ дають найзагальнішу картину хімії поверхні вуглецевих матеріалів.

Розірвані зв'язки на поверхні вугілля можуть зв'язувати цілий ряд елементів: кисень, водень, сірку, галогени, азот тощо, з утворенням міцних поверхневих сполук.

Утворення кисневмісних поверхневих сполук відбувається як в процесі синтезу і активації вугілля, так і при адсорбції молекулярного кисню над негазованою поверхнею. Залежно від типу вуглецевого матеріалу максимальний зміст кисню складає від 0,5 до 3 ммоль/г вугілля. В даний час прийнято розділяти велику різноманітність кисневмісних сполук на поверхні вуглецевих матеріалів на дві групи. Основні оксиди утворюються на вугіллі, звільненому від поверхневих сполук, відпалом при 900-1000 °С у вакуумі або інертній атмосфері, після контакту з киснем при низьких (до 100 °С) температурах.

Таке вугілля у присутності кисню адсорбує з розчину кислоту. Кислотні поверхневі оксиди утворюються при обробці вугілля киснем при температурах 300-400 °С. Дане вугілля поглинає з розчинів луг.

У разі повністю окисленого вугілля ідентифікація кислих поверхневих груп здійснюється нейтралізацією їх розчинами з різною основністю:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та  $\text{NaOH}$  [22]. Паралельно з використанням селективної для даної

функціональної групи хімічної реакції показано, що  $\text{NaHCO}_3$  нейтралізує карбоксильні групи,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – карбоксильні і лактонні,  $\text{NaOH}$  – фенольні, карбоксильні і лактонні. При взаємодії кисню з графітом, подрібненим у вакуумі, утворюються карбоксильні, гідроксильні, пероксидні і карбонільні групи в співвідношенні 12:4:1:2. Крім того, частина кисню може бути зв'язана на поверхні дефектами в базисних площинах, що володіють великою концентрацією  $\pi$ -електронів.

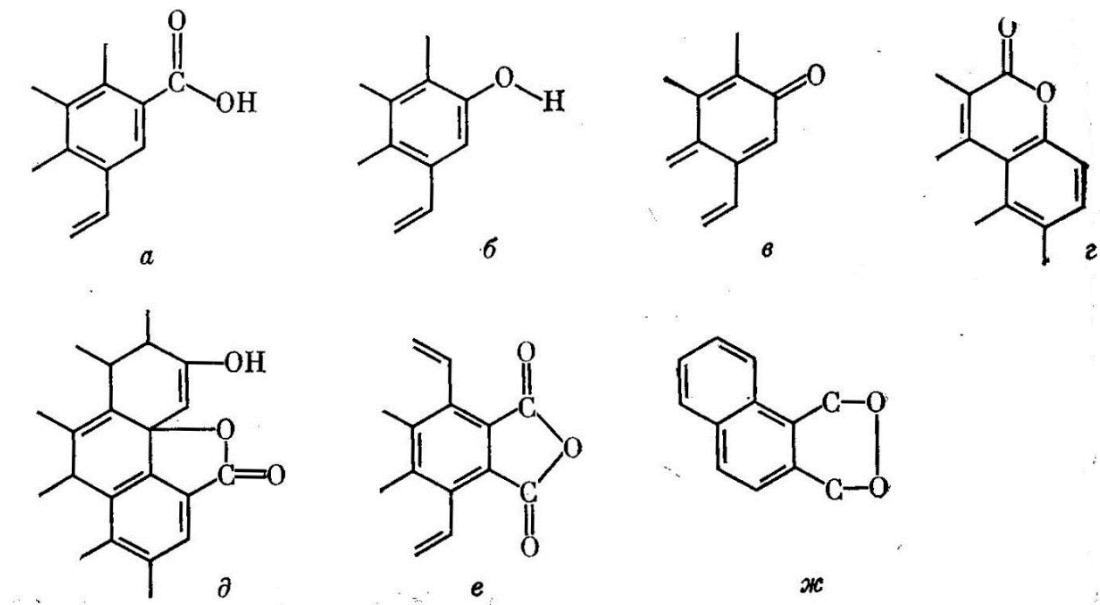


Рис. 1.2. Кисневмісні поверхневі групи

- a - карбосильна;*
- б - фенольна;*
- в - карбонільна хінонного типу;*
- г - лактонна;*
- д-лактонна флуоресцентного типу;*
- е- кисла карбосильна;*
- ж- циклічна перексидна група.*

Більшість промислового АВ виробляється із викопного вугілля чи мазуту, запаси яких поступово зменшуються, а вартість їх виробництва постійно зростає. Інша проблема полягає в тому, що область застосування АВ дуже широка, тому розрив між попитом та пропозицією постійно зростає. Ситуація, що склалась, вимагає освоєння нових підходів та методів створення промислових адсорбентів та матеріалів із розвиненою поверхнею.

Попит на АВ збільшується завдяки його ефективному застосуванню як матеріалу для боротьби із забрудненнями різного роду. Наслідком цього є зростання вартості АВ, тому метою є отримання АВ як легкодоступного матеріалу низької вартості та малої зольності.

В багатьох країнах світу зараз існує дефіцит доступної, низькозольної та вуглецевмісної сировини, з якої можна отримати якісну марку АВ, виробництво якого, внаслідок загострення екологічних проблем, а також застосуванням в нових областях, все більше зростає. Альтернативним рішенням є виробництво АВ із матеріалів рослинного походження, у першу чергу – відходів переробки сільськогосподарської продукції та відходів харчової промисловості.

## **1.2. Методи “pre-“ і “post-“ спряженої модифікації структури вуглецевих матеріалів**

Бурхливий розвиток нетрадиційної енергетики потребує створення ефективних систем акумулювання та зберігання енергії. Докладено значні зусилля для розроблення новітніх систем енергозабезпечення, проте їх питома потужність залишається на низькому рівні. Подолання цієї проблеми може бути досягнуте застосуванням так званих молекулярних накопичувачів енергії з ємнісним чи псевдоємнісним механізмом накопичення енергії. Важливим завданням є покращення питомих характеристик вуглецевих матеріалів, з яких виготовляються робочі електроди, а саме – необхідно забезпечити спряження оптимальної пористої структури матеріалу із відповідною його електронною

будовою. Це уможливить підняти ємність подвійного електричного шару шляхом деблокування її гельмгольцевої складової ємністю області просторового заряду у твердому тілі.

Реалізація такого підходу передбачає вибір відповідної вихідної сировини і знаходження відповідних режимів проведення процесів карбонізації і активації вугілля. При цьому надзвичайно важливою є реалізація такого технологічного підходу, який би забезпечував можливість модифікації активованого вугілля у заданому напрямку спряження як на стадії його отримання, так і після неї. Очевидно, що спрямовану зміну електронної будови вугілля доцільно проводити “ab-initio”, а це автоматично формує певні вимоги до вихідної сировини.

Сьогодні найпоширенішими класами вихідної сировини для отримання АВ є синтетичні полімери (наприклад, фенол-формальдегідні смоли [23]) та речовини природного походження (гідратцелюлоза [24], деревина [25], фруктові кісточки [26]). Процеси активації і карбонізації синтетичних полімерів проявляють дуже шкідливий вплив на довкілля, а для АВ, отриманого з природної сировини, функція розподілу пор за їхнім діаметром має максимум в інтервалі 8–10 Å, що не є найбільш сприятливим для високоємнісного та високопотужнісного накопичення заряду [27, 28]. Проте, найважливішим є те, що застосовувана сьогодні вихідна сировина має будову, яка не може акомодувати у своєму об’ємі легуючі речовини, які би уже на стадії карбонізації регулювали електронну будову отримуваного вугілля. Тому, враховуючи саме останній факт, а також екологічну безпеку та дешевизну, як вихідну сировину вибирають речовини, які містять структурні канали для сорбції легуючих добавок. В роботі [29] розглянуто двоєдину задачу, пов’язану зі спряженням пористої структури вуглецевих матеріалів з їх електронною будовою задля досягнення максимальної ефективності роботи подвійного електричного шару.

З метою встановлення взаємозв’язку між пористою структурою поверхні і питомою ємністю відповідних електрохімічних конденсаторів (ЕК) в роботі [30] було проведено дослідження великої кількості різного АВ. Відповідно до

отриманих результатів, автори дійшли висновку, що присутність таких функціональних груп як карбоксил, карбоніл, фенол і т.д., на поверхні мікропор є малоймовірною через малий розмір мікропор. У роботі [31] досліджено розподіл пор за розмірами з використанням трансмісійного електронного мікроскопа та показано залежність питомої ємності ЕК від виду розподілу пор за розмірами. Схожий характер залежності існує і для співвідношення діаметру пор до розміру іонів електроліту, що суттєво впливає на характеристики ПЕШ.

У [32-35] показано вплив поверхневих функціональних груп (ПФГ) АВ на ємність ЕК з ПЕШ. Особлива увага надається окислювально-відновним фарадеївським реакціям за участю цих груп та змінам питомої ємності ПЕШ на одиницю істинної міжфазної поверхні. Схожі дослідження проводились у роботі [34] з використанням водного електроліту.

Властивості АВ після обробки різними методами наведено в табл. 1.1

*Таблиця 1.1*

*Властивості АВ після обробки різними методами*

Метод	Результат
Окислення в рідкій фазі (кисневмісними кислотами)	Збільшення площі поверхні і пористості, зниження густини, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп.
Окислення в газовій фазі (O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	Збільшення площі поверхні і пористості, зниження густини, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп.
Обробка плазмою	Збільшення площі поверхні і пористості, покращення змочування, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп, зменшення електричного опору, збільшення електрокаталітичної активності для процесу відновлення кисню.
Теплова обробка в інертному середовищі (Ar, N <sub>2</sub> )	Зменшення площі поверхні і пористості, більш висока густина, збільшення ступені графітизації поверхні, зменшення концентрації поверхневих функціональних груп.

Згідно з [36] можна стверджувати, що технологічні характеристики АВ, а саме розвинута поверхня, розміри пор, які є важливими параметрами матеріалу для ЕК, залежать значною мірою від вихідної сировини.

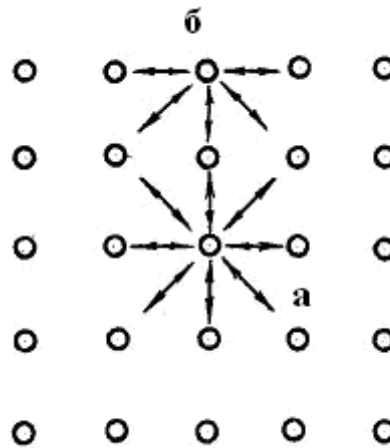
### **1.3. Адсорбційні властивості активованих вуглеців та їх застосування для вирішення завдань екології**

Процес адсорбції – це будь-яке поглинання, що представляє собою накопичення рідкої або газоподібної фази на поверхні твердого матеріалу. Дане явище характеризується енергією взаємодії між речовиною що поглинається, - яка знаходиться в об'ємній фазі (адсорбатом) і твердим матеріалом (адсорбентом) [5].

Адсорбційний метод є відносно нескладним технологічним процесом, на відміну від хімічних та біологічних методів. Особливе місце серед великої різноманітності вуглецевих матеріалів займають пористі тіла, які мають високорозвинену поверхню, що надає їм ряд унікальних властивостей. Структура пор робить значний вплив на такі функціональні властивості пористих тіл як адсорбційна здатність, дифузійна проникність, тепло-, електропровідність, фільтруючі властивості. Структура і властивості пористих вуглецевих матеріалів дуже різноманітні і визначаються, головним чином, властивостями вихідної сировини і умовами отримання пористих матеріалів. Висока адсорбційна здатність АВ пов'язана з його внутрішньою пористістю і залежить від питомої площі поверхні, об'єму пор та розподілу пор за розмірами. Зазвичай активовані вуглеці є мікропористими, проте необхідність наявності мезо- та макропор обумовлена тим, що вони забезпечують доступ адсорбату всередину вуглецевої частинки.

Атоми і молекули, що утворюють тверде тіло, пов'язані між собою силами взаємодії хімічної та фізичної природи. Це електростатичні або кулонівські зв'язки, типові для іонних решіток (NaCl, KCl і ін.), що виникають в результаті передачі електронів від донора до акцептора; ковалентні зв'язки,

що виникають при обміні електронів (атомні ґратки алмазу, графіту); металічні зв'язки; ван-дер-ваальсові зв'язки між молекулами в кристалах органічних з'єднань. Яка б не була природа цих сил, частинки (атоми або молекули), розташовані всередині твердого тіла, піддаються дії однакових сил в усіх напрямках і рівнодійна цих сил дорівнює нулю (рис. 1.3, а).



*Рис. 1.3. Взаємодія частинок твердого тіла із сусідніми частинками його об'ємі (а) і на поверхні(б)*

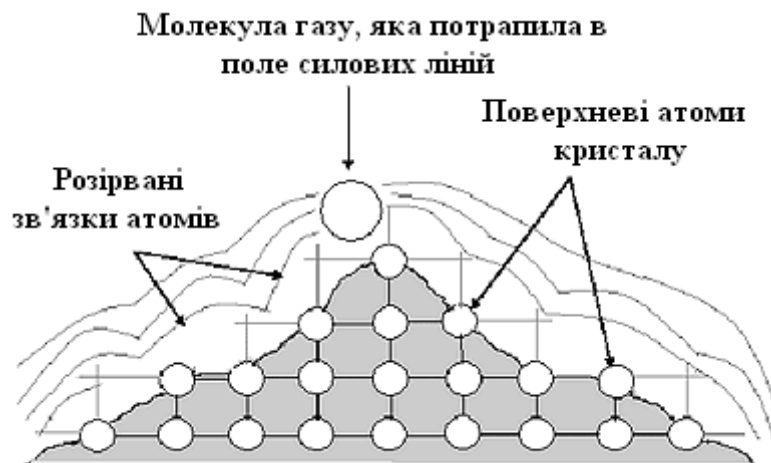
Частинки ж, розташовані на поверхні, знаходяться під дією неврівноважених сил, причому їх рівнодійна направлена всередину твердого тіла (рис. 1.3, б) і поверхня тіла прямує до зменшення площі. Тому тверді тіла, як і рідкі, мають поверхневий натяг, причому величина його у твердих тіл є більшою, ніж у рідких. В результаті неврівноваженості сил на поверхні виникає силове поле. Молекули газу, вдаряючись об поверхню, утримуються деякий час в цьому силовому полі, що і призводить до явища адсорбції (рис. 1.4).

Існує два основних типи адсорбції:

*Фізична адсорбція.* У цьому випадку енергія взаємодії визначається слабкими силами Ван-дер-Ваальса, відповідними теплоті конденсації адсорбованої рідини. Вона може відбуватися, як за механізмом капілярної конденсації, так і шляхом проникнення молекул в решітку твердого тіла. Даний

процес завжди екзотермічний. Використовуючи методи фізичної адсорбції, легко досліджувати наступні фундаментальні властивості твердих матеріалів: питому площу поверхні і розподіл пор за розмірами, об'єм мезо- і мікро- пор, загальний об'єм пор.

*Хімічна адсорбція або хемосорбція.* В цьому випадку адсорбція супроводжується хімічними взаємодіями між адсорбентом і адсорбатом, а енергія взаємодії відповідає тепловому ефекту хімічної реакції. Даний процес може бути як екзотермічним, так і ендотермічним [37]. Методами хімічної адсорбції легко отримати інформацію про якість активності і селективності широкого діапазону каталізаторів, шляхом вивчення структури, фізико-хімічних властивостей і активності їх поверхонь [38].



*Рис. 1.4. Адсорбція в твердих тілах*

Найбільш широке застосування в промисловості як адсорбент отримало АВ з природної сировини рослинного і кам'яновугільного походження. Найбільша кількість такого АВ випускається в США, Японії та Голландії [39].

Все АВ містить мінеральні домішки, які можуть забруднювати оброблювані рідкофазні потоки і бути каталізаторами небажаних реакцій. Зольність промислових адсорбентів варіюється від 1 до 17%, а основними компонентами золи є сполуки лужних і лужноземельних металів, нікелю, заліза, марганцю, міді та ін. [39].



Основними критеріями при виборі сировини для виробництва вуглецевих адсорбентів є [39]: вміст вуглецю і мінеральних домішок, кількість летючих сполук, висока міцність, величина запасів, легкість видобутку сировини, транспорту і зберігання, витрати на організацію технологічного процесу переробки, вартість, екологічна безпека технології і т.п. Визначальними технічними характеристиками АВ є адсорбційна здатність, міцність при стиранні, насипна густина, фракційний склад і вміст золи.

Очищення стічних вод підприємств від іонів металів є актуальною екологічною проблемою. Особливу небезпеку становлять такі метали, як ртуть і кадмій, оскільки вони практично не виводяться з біологічних об'єктів. Також небезпечні і такі поширені метали, як мідь, свинець, залізо, нікель і цинк, так як, потрапляючи в звичайні каналізаційні стоки, вони порушують роботу очисних систем і отруюють водойми [40].

Для видалення іонів металів з розчинів традиційно використовують такі методи, як реагентна обробка, іонний обмін [41] і мембранні методи [42]. Найбільш простими, доступними й ефективними є, як уже зазначалося, сорбційні методи очищення [43]. Як доступні сорбенти використовуються АВ, отримані з різних продуктів рослинного походження [44-49]. Основною перевагою АВ в порівнянні з іонітами є висока вибірковість при сорбції з розчинів зі складним сольовим складом [41].

Наприклад, хімічна природа поверхні вугілля визначає ступінь вилучення благородних металів з розчинів [44, 47]. У тому випадку, коли вугілля має практично чисту вуглецеву поверхню, ефективна концентрація делокалізованих електронів дуже висока, що зумовлює можливість специфічної сорбції комплексних іонів золота за рахунок взаємодії цих іонів з центральним атомом комплексного іона. У міру заповнення поверхні вугілля хемосорбованим киснем ефективна концентрація електронів знижується і зменшується сорбція іонів золота.

У роботах [50, 51] вивчався вплив хімічної природи поверхні вугілля на сорбцію золота. Проведене хімічне дослідження сорбції золота з ціанистих

розчинів на високотемпературному АВ і на окисленому вугіллі з різним ступенем окислення поверхні показало як впливає хімічна природа поверхні сорбенту на адсорбування благородних металів. У тому випадку, коли вугілля має практично чисту вуглецеву поверхню, ефективна концентрація делокалізованих електронів дуже висока, що зумовлює можливість специфічної сорбції комплексних іонів золота за рахунок взаємодії цих іонів з центральним атомом комплексного іона. У міру заповнення поверхні хемосорбованим киснем ефективна концентрація електронів знижується і, отже, зменшується сорбція іонів золота. Висока адсорбційна здатність АВ до золота практично не пов'язана зі структурою адсорбентів. Це можна пов'язати зі специфічною взаємодією в ПЕШ вугілля [50].

В роботі [51] досліджено властивості нового вуглецевого адсорбенту, модифікованого асфальтитами (асфальтеновими концентратами нафти) по відношенню до ціанідних розчинів золота. При вмісті асфальтитів для адсорбентів характерні висока міцність, розвинена питома поверхня, підвищене атомне відношення С : Н.

За результатами експериментів у роботі [52] автори показали, що чим більше ступінь обгару, тим вища пористість сорбенту і, отже, вища адсорбція золота. Однак автори [53], які вивчають адсорбційні і кінетичні властивості промислових зразків АВ вітчизняного і зарубіжного виробництва прийшли до висновку про те, що пориста структура не грає визначальну роль в адсорбційній ємності. Здатність АВ поглинати благородні метали залежить від електрофізичних властивостей адсорбентів.

Сорбція іона  $Au(CN)_2$  на волокнистому активованому вугільному сорбенті вивчена в роботі [54]. Сорбент отримували шляхом карбонізації гідратцелюлозного волокна в середовищі азоту при температурі 1500 °С. Зміст вуглецю - 90% маси. Волокна піддавали активації водяною парою при температурі 800 °С. Швидкість адсорбції золота з водних ціанідних розчинів залежить від вмісту розчиненого кисню і збільшується зі зменшенням його

змісту. Автори вважають, що на поверхні активованого вугільного волокна відбувається хемосорбція з'єднань Au (III) аніонного типу.

В роботі [55] на АВ вивчені кінетика і механізм процесу адсорбції золота, паладію і платини. Визначено адсорбційну ємність для паладію і платини, вивчено вплив рН, а також доведено, що під дією ультрафіолетового опромінення в кислих хлоридних розчинах утворюється атомарний водень, який прискорює адсорбційне концентрування елементів.

Для збільшення поглинальної здатності сорбентів застосовуються різні способи обробки вихідного рослинного матеріалу - механічні, фізичні, хімічні і фізико-хімічні методи, включаючи термічну обробку сировини, деякі з них описані в роботах [56, 57].

Крім традиційного використання у якості адсорбенту, АВ останнім часом широко використовується і для виготовлення суперконденсаторів (СК) та акумуляторних батарей. Технічні характеристики СК і батарей в значній мірі визначаються показниками якості АВ, використовуваних для цих цілей.

#### **1.4. Поляризаційні властивості активованих вуглецевих матеріалів та їх використання для виготовлення суперконденсаторів**

За останні роки інтенсивно використовуються матеріали на основі вуглецю, і тепер напрацьований величезний досвід в їх застосуванні в електрохімії та електрохімічних технологіях. Широко використовуються вугільні матеріали як аноди у хлорному електролізі; в якості анодів і катодів - в електрометалургійних процесах в розплавах та у водних розчинах, а також в системах водопідготовки і водоочищення [58]. Вуглецеві електроди застосовуються в різних типах електрохімічних генераторів, а також в різних типах хімічних джерел струму, включаючи конденсатори високої ємності з ПЕШ.

Масштаби застосування вуглецевих матеріалів вражають завдяки хімічній та поляризаційній стійкості, великій електропровідності, дисперсності,

доступності та ряду інших причин. Визначають широке коло поляризаційних реакцій, які до теперішнього часу були досліджені на вуглецевих матеріалах. Електрохімічні реакції на пористих матеріалах, а саме, вуглецевовмісних матеріалах можуть бути розбиті на дві основні групи [58]. До першої з них відносяться реакції, в ході яких відбувається тільки зміна валентності реагуючих частинок; вони протікають без адсорбційної взаємодії з поверхнею електрода. Друга група включає електрохімічні реакції, що йдуть через стадію адсорбційної взаємодії з електродної поверхнею і супроводжуються розривом або утворенням нових зв'язків. Такі реакції, ефект прискорення яких безпосередньо обумовлений природою електродної поверхні, прийнято називати електрокаталітичні [58].

Сукупність цих особливостей визначає подальше розширене застосування вуглецевих матеріалів в електрохімічній технології.

#### **1.4.1. Електрофізичні властивості вуглецевих матеріалів**

Електрофізичні властивості АВ безпосередньо пов'язані з їх структурою. Електропровідність різних структурних модифікацій вугілля є предметом численних досліджень, результати яких підсумовані в [59-62].

Валентна зона в вуглецевих матеріалах утворена  $\pi$ -електронами сіток організованого вуглецю, що мають «макроароматичну» природу [63]. У разі ідеального графіту зона провідності, в якій при 0 К відсутні електрони, відокремлена від  $\pi$ -електронної зони, нехтує малою забороненою зоною. У результаті перекриття зон або теплового збудження в зоні провідності ідеального графіту виявляється достатня кількість електронів, внаслідок чого графіт веде себе як металевий провідник. Різні стадії перетворень від ароматичних вуглеводнів через перехідні форми вуглецю до кристалічного графіту можна представити у вигляді послідовного скорочення ширини забороненої зони. В області температур до 1000 °С в ході карбонізації в результаті поперечного зв'язування сіток і виділення водню в  $\pi$ -зоні утворюються «дірки» [59-62]. У міру збільшення концентрації дірок нижня зона

поступово виснажується. При температурах вище 1400 °С процес утворення дірок внаслідок виділення водню в основному завершується. Зв'язування розірваних сіток, що відбувається під час росту кристалів, призводить до зменшення кількості дефектів, що грають роль електронних пасток,  $\pi$ -зона починає знову заповнюватися. Одночасно при зростанні розмірів сіток вуглецю відбувається зменшення ширини забороненої зони. При температурі  $\sim 2000$  °С цю зону можна вважати досить вузькою для переходу електронів в зону провідності під дією теплового збудження. У вуглецевих матеріалах, оброблених при відносно низьких температурах, мабуть, переважає перескоковий механізм провідності; для вуглецевих матеріалів, які пройшли високотемпературну обробку, характерний зонний механізм.

Опис поляризаційних властивостей вуглецевих матеріалів включає аналіз будови ПЕШ, процесів електросорбції і десорбції електрохімічних активних газів (насамперед водню і кисню), редокс-перетворень поверхневих функціональних груп, а також розгляд корозійної поведінки вуглецевих матеріалів в розчинах електролітів.

#### **1.4.2. Подвійний електричний шар на межі розділу електроду з електролітом**

У сучасному світі подальше використання мінерального палива негативно впливає як на економіку світу, так і на екологічний стан довкілля. Саме тому альтернативними джерелами енергії стають електрохімічні джерела живлення. До систем електрохімічного накопичення і перетворення енергії належать батареї, паливні елементи, ЕК. Хоча механізми накопичення і перетворення енергії в них є різні, проте їх об'єднує „електрохімічна схожість”, а саме в них енерготворчі процеси відбуваються на межі розділу фаз електрод/електроліт. Вони схожі також за конструкцією: батареї, паливні елементи, і ЕК складаються з двох електродів, поміщених у електроліт. У батареях електрична енергія генерується шляхом перетворення хімічної енергії через окисно-відновні реакції на аноді (від'ємний електрод) і катоді (додатній). Реакції на

аноді зазвичай відбуваються при нижчих електродних потенціалах, ніж на катоді.

Ефективне використання принципів розділення і зберігання електричної енергії в практичних цілях стало можливим завдяки використанню принципу заряду/розряду ПЕШ та розробці нових матеріалів з великою розвинутою поверхнею ( $>1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Такими матеріалами є оксиди деяких металів ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ), полімери та активований вуглець. Особливої уваги заслуговує АВ, на основі якого були створені накопичувачі електричної енергії – СК принципово нового типу, які працюють за принципом заряду/розряду ПЕШ. В порівнянні з оксидами Ru і Ir та полімерами, активований вуглець володіє рядом незаперечних переваг, як електродний матеріал СК, серед яких слід виділити простоту отримання, високі питомі характеристики, хімічну стійкість, що разом з доступністю і дешевизною робить його практично незамінним при створенні конденсаторів надвеликої ємності.

В електрохімії під ПЕШ розуміють просторовий розподіл електричних зарядів на границі фаз, що призводить до виникнення різниці електростатичних потенціалів між фазами [64-67]. Взаємодіючі фази, що відрізняються за хімічною природою й агрегатним станом, можуть обмінюватися між собою електричними зарядами і речовиною в іонній чи молекулярній формах, тобто відбувається вирівнювання хімічних потенціалів до встановлення рівноважного стану. Даний процес супроводжується накопиченням зарядів протилежного знаку і різної природи в приконтактних областях кожної фази. Поблизу поверхні розділу часто спостерігається адсорбція, яка характеризується змінами компонентів кожної фази в залежності від відстані до міжфазної границі. В одиничних випадках на самій границі розділу фаз може утворюватись мономолекулярний шар речовини, що міститься в одній із фаз [68]. Іншим явищем, що виникає на межі розділу фаз, є розподіл заряду по обидва боки межі, яке викликає появу різниці потенціалів між двома фазами. Такий розподіл зарядів може бути причиною переносу зарядів через межу розділу,

виникненням нееквівалентної адсорбції іонів, адсорбції і переорієнтації дипольних молекул тощо.

Перша модель ПЕШ була описана Гельмгольцом в 1853 році. Згідно з нею, позитивні і негативні заряди розміщуються в жорсткому фіксованому стані по обидві сторони межі, тобто на поверхні електроду формується іонний моношар. Ця модель чітко визначала подвійний шар і відкидала всі взаємодії, що відбуваються в розчині (рис. 1.5(a)) [69, 70].

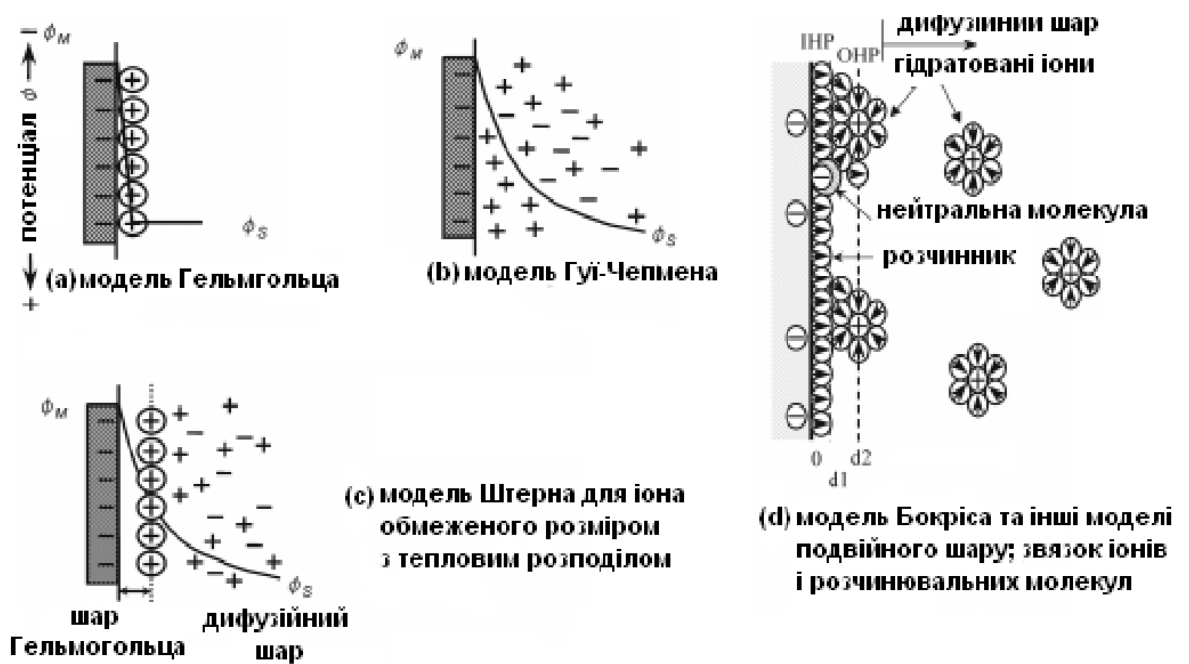


Рис.1.5. Моделі подвійного електричного шару: Гельмгольца (a), Гуї – Чепмена(b), Штерна(c), BDM (Bockris, Devanathan, Muller) (d)

Ця модель наближена до класичної моделі плоскопаралельного конденсатора, де одна пластина – це поверхня контакту метал – розчин, а інша – формується іонами протилежного знаку з розчину і проходить через центр цих іонів.

Диференціальна ємність такої системи визначається рівнянням:

$$C_1 = \frac{\varepsilon}{4\pi d}, \quad (1.2)$$

де  $\delta$  – відстань від центру іонного моношару до поверхні електрода. Проте дана модель має два основних недоліки. По-перше, вона нехтує взаємодіями, які наявні в електроліті на відстані більшій, ніж товщина першого адсорбційного шару, по-друге, не береться до уваги залежність властивостей ПЕШ від концентрації електроліту.

Штерн доповнив модель Гуї-Чепмена, включивши компактний шар іонів, подібно відправної моделі Гельмгольца. Згідно моделі Штерна в ємність подвійного шару вносять вклад компактний шар іонів біля електрода і дифузний шар, що простягається вглиб розчину (рис. 1.5(в)) [70]. Тоді, загальна ємність визначається як:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_G}. \quad (1.3)$$

Грехем запропонував модель, яка складалась із трьох областей: внутрішня площина Гельмгольца, зовнішня площина Гельмгольца і дифузійний шар. Різниця між цією моделлю і моделлю Штерна полягає в існуванні специфічної адсорбції. Специфічно адсорбований іон втрачає свою сольватованість, наближаючись ближче до поверхні електрода. Крім того, за рахунок того ж заряду, що і у електрода, виникає більш сильний зв'язок. Сучасні моделі ПЕШ приймають до уваги фізичну природу приповерхневої області. В дипольних розчинниках (наприклад, вода) повинна існувати взаємодія між електродом і диполями. Це підтверджується тим, що концентрація розчинника є завжди набагато вищою, ніж концентрація розчиненої речовини. Модель Бокріса, Деванатана і Мюллера розглядає цей випадок і показує перевагу молекул розчинника біля границі як показано на рис. 1.5(d) [71].

Хімічні джерела струму, для яких характерний ПЕШ, в якому зберігається енергія, являють собою гібрид конденсатора і акумулятора. Але на



відміну від зазначених електротехнічних пристроїв, СК з ПЕШ мають ряд переваг, а саме: повинні володіти високим ресурсом служби - близько 700 000 циклів, що відповідає від 5 до 20 років роботи в залежності від ступеня навантаження; малою собівартістю при розрахунку на один цикл використання як енергії, так і потужності; можливістю працювати в критичних умовах (висока амплітуда струмів, перепади напруги, екстремальні температурні умови); екологічністю. Найбільше ці вимогам задовольняють СК, в яких, у якості основного електродного матеріалу використовують АВ, а електроліт - водний розчин. При цьому, для водних електролітів характерні низькі питомі енергетичні характеристики, що призводять до істотного збільшення маси пристроїв, в якому він застосовується. СК на органічних електролітах мають більш високу питому енергію, проте ці електроліти пожежо- та вибухонебезпечні, а також токсичні, що практично виключає їх застосування в системах громадського транспорту [72].

Високорозвинена питома поверхня використовуваних вуглецевих матеріалів досягається за рахунок розвиненої внутрішньої системи пор, при цьому значна їх частина має розміри близько одиниці нанометрів. Саме це негативно впливає на функціонування конденсаторів з ПЕШ, оскільки розмір каналу провідності також має розміри близько нанометрів, що робить частину пор малодоступними в процесі заряджання.

Різноманітність взаємодій на межі розділу фаз електрод-електроліт, обумовлене різними властивостями електролітів, також впливає на змочуваність, а, отже, і на здатність електроліту проникати в пори електрода [73]. Абсолютна більшість відкритих пор вносить вклад в значення питомої поверхні, однак не всі вони доступні в електрохімічних процесах. Тому розмір пор впливає на товщину і протяжність ПЕШ, і визначає рухливість електроліту і його здатність утворювати ПЕШ. Тому питома поверхня, утворена такими порами, не впливатиме на ємність ПЕШ [74].

Дослідження показали, що у водних розчинах мікропори з діаметром більше 0,5 нм доступні для процесів електроадсорбції простих гідратованих

іонів, а оптимальний розмір пор для виникнення ПЕШ на вуглецевому аерогелі становить 0,8-2,0 нм. Ведуться дискусії щодо оптимального розміру доступних пор, але безперечним залишається факт, що найбільш високі значення ємності характерні для мікропористих вуглецевих матеріалів. Це говорить про те, що велика частина мікропор все ж доступна і органічним молекулам [73]. Вузькі мікропори доступні тільки при відповідному «опорі розчину», що виникає через ускладнення або обмеження дифузії в вузькі пори. Цей факт вносить істотний внесок в значення константи часу, а, отже, веде до низьких значень ємнісної швидкості через затримку руху іонів у пори в процесах зарядки/розрядки. Тому вузькі мікропори вноситимуть лише незначний внесок в ємність накопичення зарядів при високошвидкісному або нетривалому силовому імпульсі зарядки або розрядки.

В поляризаційних конденсаторах з електродами, виконаними з пористого вуглецю, неминучим є розподіл опору електроліту за рахунок поширення глибоко в пори. Цей опір пов'язаний з розподіленою міжфазною ємністю елементів і призводить до нерівномірного розподілу ефективного опору і ємності в електроді. В цьому випадку виникає ланцюг розподілу опору і ємності, що обмежує швидкість зарядки і розрядки. Силова ємність таких систем обмежена «ефектом проникнення». При низьких швидкостях зарядки або зростанні частоти, проникнення електроліту ускладнюється і зменшується доступна частина питомої поверхні. Збільшення розміру пор призводить до зниження розподіленого опору електроліту і його більш глибокому проникненню в електрод, і, отже, збільшення ємності [75].

Очевидно, що розподіл пор за розмірами лежить в основі більшості фундаментальних критеріїв відбору вуглецевих матеріалів для електродів, а саме взаємозв'язку між густиною потужності і енергії, залежно від експлуатаційних характеристик, від частоти і т.д. Тому сучасні дослідження і напрямки роботи в цій галузі орієнтовані на створення вуглецевих матеріалів із заданим розмірами пор, щоб мати змогу контролювати значення ємності і

опору, а саме щоб досягнути високого значення ємності і низького опору [73-75].

Для отримання високоємнісних СК потрібно використовувати електроди з високою питомою поверхнею. Саме від умов, які були при карбонізації та активації вуглецевих матеріалів, суттєво залежить морфологія поверхні, розподіл пор за розмірами, адсорбційні властивості і т.д.

Пориста структура дуже сильно впливає на електрохімічні характеристики пористих електродів, а особливо поляризованих. Крім того, присутність функціональних груп на поверхні вуглецевих матеріалів впливає на ємність СК, внаслідок можливого протікання окислювально-відновних фарадеївських реакцій за участю цих груп і зміни питомої ємності СК на одиницю фактичної міжфазної поверхні.

Для створення СК застосовуються вуглецеві матеріали, які попередньо були оброблені азотом, киснем або парами води. Така обробка призводить до модифікації поверхневих груп, змінює пористу структуру та ряд інших характеристик.

Використовувані в конденсаторах з ПЕШ електроліти повинні мати максимально високу напругу розкладання і широку стабільну область потенціалів, володіти стійкістю в області температур від -25 до +70 С. Основними недоліками водних розчинів є: низька розрядна напруга, вузька робоча температурна область, висока корозійна активність. Реалізована в конденсаторах високої ємності енергія визначається квадратом напруги. Це практично важливо в разі порівняння характеристик водних і неводних електролітів, що застосовуються в СК.

### **1.4.3. Вплив поверхневих функціональних груп на властивості ПЕШ**

Ідеальний тип СК складається з двох ідеально поляризованих симетричних електродів, розділених сепаратором. У цьому типі СК на електродах в робочому інтервалі напруг не протікають електрохімічні реакції, які накладають обмеження на швидкість зарядки і розрядки, тому за величиною

енергії і потужності, температурним діапазоном і кількістю циклів вони ближче інших типів до оксидно-електролітичних конденсаторів [76].

Електричні властивості вуглецевих матеріалів безпосередньо залежать від їх структури. Раніше вже говорилося, що найважливішим критерієм відбору електродних матеріалів є їх електропровідність, причому до уваги береться як характеристика самого по собі електродного матеріалу, так і електрода в цілому, коли мова йде про композиційних електродах, що складаються з декількох форм вуглецю.

Електричний опір індивідуальних частинок вуглецевих матеріалів залежить тільки від їх хімічної і структурної природи, в той час як опір ущільненого шару вуглецевих частинок є функцією від внутрішнього опору та опору між зернами. У будь-якій обраній точці існує безліч еквівалентних шляхів передачі струму, і опір шляху є функцією від положення точки в шарі, параметрів ущільнення (сили пресування і щільності) і електричного опору самого матеріалу.

Наявність поверхневого кисню також впливає на опір порошкових вуглецевих матеріалів. Функціональні групи, які утворюються на краях мікрокристалітів, підвищують бар'єр, який потрібно подолати електронам при переході із одного мікрокристаліту в інший. Тому процеси, що призводять до збільшення вмісту поверхневих груп, наприклад, витримка вуглецю в кисневмісній атмосфері або його подрібнення, призводять до підвищення опору. Навпаки, видалення кисневмісних груп шляхом нагрівання зразків в інертній атмосфері при температурі  $\sim 1000$  °C сприяє зниженню опору вуглецевих порошоків. Залежно від природи вуглецевого матеріалу, умов і температури його обробки – на поверхні вуглецю можуть утворюватися поверхневі функціональні групи (ПФГ) трьох типів - кислотні, основні та нейтральні.

Кислотні ПФГ формуються при нагріванні вуглецю в атмосфері кисню в інтервалі температур 200-700 °C або в реакціях окислення в рідкому середовищі [77]. До цього, найменш стабільного, типу ПФГ відносяться

карбокисильні, складноефірні і фенольні групи. Основні і нейтральні поверхневі групи є більш стійкими і утворюються при кімнатній температурі після того, як поверхня вуглецю очищена від ПФГ шляхом термічної обробки. Функціональні групи електрохімічно інертні в робочому діапазоні напруг і підвищують змочуваність вуглецевих електродів, підвищуючи їхню питому ємність, забезпечуючи доступ електроліту в пори, тим самим, розвиваючи поверхню формування ПЕШ.

Надмірна кількість адсорбованого кисню або поверхневих комплексів в значній мірі впливають на швидкість і механізм саморозрядки конденсатора. Зокрема, вуглецеві матеріали з високою концентрацією кислотних поверхневих груп схильні демонструвати високі швидкості саморозрядки. Зростання струму витoku передбачає, що кисневі групи виступають в ролі активних центрів, які каталізують електрохімічне окислення або відновлення вуглецю, або розкладання компонентів електроліту. Навпаки, видалення кисневмісних груп високотемпературною обробкою в інертній атмосфері призводить до зниження значень струму витoku. Наявність кисневих ПФГ також сприяє нестабільній роботі конденсатора, зумовленої зростанням еквівалентного послідовного опору і погіршення ємності. Як правило, видалення ПФГ сприяє підвищенню стабільності роботи конденсаторів [77]. Як правило, ємність пористого вуглецю, що виражається в Ф/г, пропорційна його доступній питомій поверхні ( $\text{м}^2/\text{г}$ ). Основними факторами, що приводять до невиконання цього співвідношення, є: допущення, прийняті при вимірюванні питомої поверхні електрода; коливання значень питомої поверхні вуглецю в залежності від морфології; варіації хімії поверхні; зміна умов вимірювання ємності [74].

У літературі описано вплив збільшення питомої поверхні і пористості на внутрішній опір спресованих вуглецевих порошків [78]. Передбачалося, що об'ємна провідність матеріалів буде знижуватися з ростом питомої поверхні і пористості зважаючи на скорочення кількості шляхів для перебігу струму. На ділі ж, цей ефект спостерігається рідко, і тільки при порівнянні схожих вуглецевих матеріалів. Найбільш вірогідним поясненням цього факту є те, що

вуглецеві матеріали з однаковою питомою поверхнею і пористістю, як правило, не володіють однаковою структурою або хімічним складом.

Уявлення академіка Фрумкіна і його співробітників про адсорбцію електролітів на АВ як про електрохімічний процес, лягли згодом в основу термодинамічної теорії, що описує стан поверхні електродів, які адсорбують активні гази (водень і кисень) [79], що також може бути використано в поданні механізму роботи СК з ПЕШ.

В роботі [80] досліджено вплив зміни електронної та пористої структури. Як зазначалося раніше, різноманітність органічної сировини, умов термічної обробки, наявність ПФГ і зміни в електронній провідності в більшій мірі впливають на опір, ніж питома поверхня або пористість. Термічна обробка при підвищеній температурі сприятиме посиленню металевих властивостей [81]

Проаналізовані дані носять тільки формальний характер, проте, вони можуть вказати напрямок, яким чином слід обробляти вихідний матеріал рослинного походження для отримання на його основі вуглецевих матеріалів з наперед заданими властивостями.

## ВИСНОВКИ ДО I РОЗДІЛУ

В даному розділі розглянуто основні властивості вуглецевих матеріалів на основі рослинної сировини та сучасні способи їх одержання. Відзначено той факт, що властивості АВ закладаються під час його отримання та подальшого модифікування. Проаналізовано переваги та недоліки фізичної та хімічної активації вихідного матеріалу. На основі літературних даних проаналізовано методи “pre-“ і “post-“ спряженої модифікації структури вуглецевих матеріалів. Розглянуто можливість використання вуглецевовмісних матеріалів в якості адсорбентів та їх застосування для вирішення завдань екології, поляризаційні властивості активованих вуглецевих матеріалів та їх використання для виготовлення СК. Незважаючи на постійне зростання світового споживання АВ, сучасні способи отримання цих матеріалів не завжди забезпечують необхідні фізико-хімічні властивості, особливо якщо йде мова про активований вуглець для систем накопичення електричної енергії.

Показано, що власні виробничі потужності нашої держави не забезпечують необхідної кількості АВ для внутрішніх споживачів України. Тому є таким важливим пошук дешевої та доступної сировини рослинного походження, синтез з неї АВ та подальше його модифікування з використанням безреагентних технологій.

З другого боку, пріоритетом у дослідженні АВ залишається питома площа поверхні, яка і визначає більшість властивостей цього матеріалу. Але практично недослідженим залишається вплив на адсорбційні та поляризаційні властивості АВ його фрактальна структура і електронна будова. Для розв’язання цих питань необхідно провести комплекс досліджень структури та фізико-хімічних властивостей, які би дозволили поєднати усі вказані параметри і зробити узагальнюючі висновки щодо придатності АВ для вирішення тих чи інших завдань.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ, МОДИФІКАЦІЇ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

### 2.1. Вибір вихідної сировини рослинного походження та методика одержання активованого вугілля

Унікальні фізико-хімічні властивості вуглецевих адсорбентів забезпечують вирішення багатьох технічних задач, пов'язаних з хімічною, біологічною та радіаційною безпекою людини та навколишнього середовища. Світове виробництво АВ перевищує півмільйона тон на рік. У промислово розвинутих країнах маса виробленого АВ у перерахунку на одного мешканця становить близько 0,5 кг, а в Україні цей показник є меншим за 0,02 кг [82]. Така ситуація робить нашу державу імпортером активованих вуглеців і вимагає пошуку доступних та дешевих методів отримання вуглецевих сорбентів власного виробництва. Альтернативою застосуванню для цієї мети викопного вугілля може бути використання матеріалів на основі відновлюваної сировини – лігніноцелюлозних матеріалів рослинного походження.

Рослинництво України щорічно генерує великі обсяги різноманітних відходів та залишків. Частина з них використовується на внутрішні потреби сільського господарства (органічне добриво, підстилка та корм худобі), частина йде на інші виробництва, однак основна маса залишається незадіяною і підлягає утилізації.

Аналіз результатів наукових досліджень підтверджує, що однією з основних зернових культур України є кукурудза. За даними Державного комітету статистики України у 2017 році валовий збір кукурудзи становив 24.1 млн. т. У роботі [83] розраховано відходи від збору врожаю кукурудзи за 2014 рік. Тоді валовий збір становив 28,5 млн. т. При цьому утворилося 822 тис. т відходів лише сухих стебел кукурудзи [84]. Якщо врахувати, що на кожні 100 кг зерна кукурудзи припадає до 20 кг стрижнів кукурудзяних качанів [85], то такі відходи становили орієнтовно 6 тис. т. Наведені показники



обумовлюють дослідження з утилізації даних відходів для одержання вуглецевих сорбентів, які можуть бути використані у різних галузях народного господарства [86-87].

Крім того, в якості сорбентів можуть також слугувати відходи з переробки цукрового буряка. Аналіз літератури показав, що у якості адсорбенту пропонується використовувати лише термічно модифікований фільтраційний осад – цукровий дефекат, ефективність якого показано в роботі [86]. Можливість використання інших відходів цукрового виробництва як сировини для одержання адсорбентів не досліджувалась.

Відомо [88], що цукрове виробництво – це складне матеріало- та енергоємне виробництво, у якому обсяги сировини та допоміжних речовин у декілька разів перевищують вихід готової продукції. Так, у середньому на випуск 1 тонн цукру-піску затрачається 8–10 тонн цукрового буряка, 25–35 м<sup>3</sup> води, 0,6 тонн вапняного каменю, 0,53 тонн умовного палива. Отже, цукрове виробництво є великим джерелом вторинних сировинних ресурсів і відходів. При середньому виході цукру 10–12% до маси переробленого буряка утворюється близько 83 % свіжого бурякового жому, 5,4 % меласи, 12 % фільтраційного осаду, 15 % транспортерно-мийного осаду, до 350 % стічних вод тощо. Тобто основним твердим побічним продуктом при отриманні цукру є буряковий жом. Жом містить пектинові речовини, целюлозу, сахарозу, азотисті сполуки тощо. Його використовують на корм худобі (35–40 %), висушують (30 %), а решта зазвичай скисає в заводських сховищах, втрачаючи при цьому більшу частину кормової цінності і утворюючи ще один вид відходів – жомо кислую воду [87].

Основними напрямками утилізації жому на даний час є використання його як активної речовини для видобування біогазу, одержання з жому пектинового концентрату, пектинового клею і харчових волокон, як паливо для ТЕЦ цукрового заводу [89]. Однак ці заходи не дозволяють повною мірою вирішити проблему переробки бурякового жому.

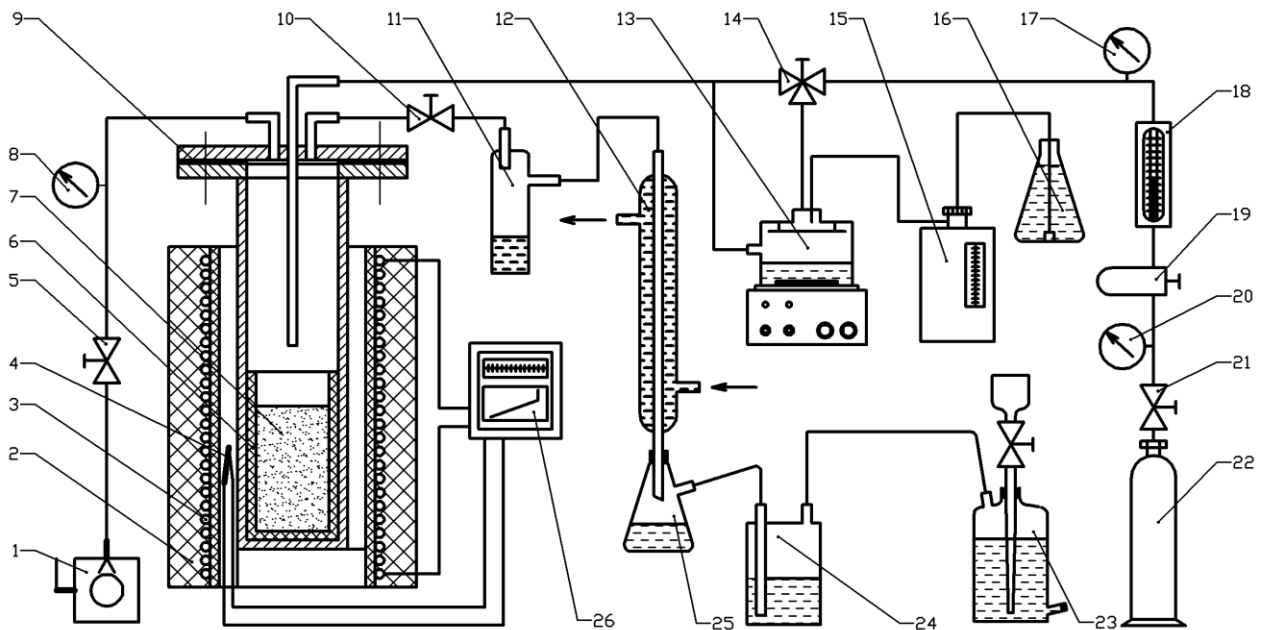
Виходячи з вищевказаного, вихідною сировиною для піролізу були обрані кукурудзяні качани, стебла з листям, листя та рильця сорту цукрової кукурудзи Брусниця та буряковий жом. Для порівняння результатів також проводились дослідження на вугіллі, отриманому з деревини берези марки БАУ-А.

На першому етапі сировину промивали у дистильованій воді за кімнатної температури та висушували до постійної маси за температури 100–110 °С. Далі вихідні матеріали подрібнювали до розміру частинок 5–8 мм. Для піролізу сировини використовували сталевий тигель, поміщений у трубчастий реактор, виготовлений із неіржавіючої сталі. Активація відбувалася водяною парою, носієм якої був аргон. Тривалість активації становила 2 год за температури  $800 \pm 5$  °С. Одержані зразки АВ промивали дистильованою водою та висушували. Установка для синтезу активованих вуглеців наведена на рис. 2.1.

Трубчастий реактор 9, виконаний з неіржавіючої сталі Х18Н10Т, поміщався в електропіч 2. На дно реактора встановлювали алундовий стакан 6 з матеріалом для піролізу 7. Температура в реакторі контролювалася хромель-алюмелевою термопарою 4, з'єднаною з електронним блоком контролю та регулювання температури 26. Термічна обробка сировини проводилась до температур 800 °С у вакуумі або в потоці аргону. Вакуум забезпечувався помпою 1 і контролювався манометром 8. Аргон з балону 22 через редуктор 19 і ротаметр 18 подавався в реактор. Швидкість нагрівання складала 10 град./хв. По досягненні заданої температури триходовий кран 14 перемикався для пропускання потоку газу через ультразвуковий генератор аерозолі 13.

Необхідний рівень рідини в генераторі підтримувався шляхом подачі її з допомогою автоматичного поршневого дозатора 15. Газоподібні продукти піролізу евакуювали з реактора по газовідвідній трубці через колбу для відбору рідких продуктів 11, де вони частково конденсувалися. Несконденсована частина газів подавалась через водяний холодильник 12 в колбу 25. Залишки несконденсованих газів після барботації через шар води гідрозатвору 24 подавали до газометра 23. По закінченні процесу активації вимикали генератор, електропіч, перемикали триходовий кран для пропускання газу в обхід

генератора. Охолодження твердого залишку в реакторі до кімнатної температури можна проводити у потоці аргону або у вакуумі [90].



*Рис. 2.1. Технологічна схема установки для синтезу активованих вуглеців: 1 – вакуумний насос; 2 – трубчаста електроніч; 3 – нагрівний елемент електропечі; 4 – термонара; 5,10,21 – крани проходні; 6 – стакан керамічний; 7 – матеріал для піролізу; 8,17,20 – манометри; 9 – реактор трубчастий; 11 – колба для відбору рідких продуктів; 12 – холодильник; 13 – ультразвуковий генератор аерозолу; 14 – кран триходовий; 15 – дозатор автоматичний поршневий; 16 – колба з дистильованою водою; 18 – ротаметр; 19 – редуктор газовий; 22 – балон з аргонном; 23 – газометр; 24 – гідрозатвор; 25 – колба для відбору рідких продуктів; 26 – електронний регулятор температури.*

## **2.2. Методика ультразвукового модифікування вуглецевих матеріалів у докавітаційному і кавітаційному режимах**

У процесі карбонізації та активації вуглецевих матеріалів отримуються різні види вугілля, які мають різні властивості поверхневих груп, різну ступінь

обгару, різний розподіл пор. Недоліком основних методів активації є втрати внаслідок вигорання значної частини вихідної вуглецевовмісної сировини, а також складність керування властивостями отриманого вугілля. Тому в технологічних процесах поряд з традиційними карбонізацією та активацією починають використовувати і різноманітні методи модифікації вже отриманих вуглецевих матеріалів [81-93]. Серед них провідне місце, як уже зазначалося у вступі, належить УЗ технологіям [93, 94]. УЗ є перспективним методом зміни властивостей вуглецевих матеріалів, хоча цьому аспекту застосування УЗ присвячено недостатньо публікацій [95].

Для експериментальних досліджень вихідне вугілля подрібнювали механічним способом, просівали на просівній машині та відбирали фракції з розміром частинок 80-90 мкм та 40-63 мкм. Підготовлене таким чином вугілля з фракції з більшим розміром частинок поміщали у реактор УЗ установки ВАКУ-9050 та заливали дегазованою дистильованою водою при дослідженнях впливу УЗ у кавітаційному режимі. Тривалість впливу УЗ становила 1-30 хв за потужності випромінювання 30 Вт. Частота УЗ впливу становила 42 кГц.

Для досліджень впливу УЗ у докавітаційному режимі фракцію АВ розміром 80-90 мкм поміщали у сферичний УЗ реактор, виготовлений з кераміки марки ТБК-3, з резонансною частотою 22 кГц і також заливали дегазованою дистильованою водою (рис. 2.2). Перемішування вугільного порошку під час роботи резонатора реалізовували за допомогою магнітного перемішувача. Питома потужність п'єзокерамічного резонатора становила 0,1 Вт/см<sup>2</sup>.

У процесі УЗ опромінення системі надається енергія і встановлення залежності між цією енергією і продуктами подрібнення є важливою задачею. Ось чому для вивчення взаємозв'язку між енергією, наданою системі УЗ, та вмістом подрібнених частинок в [96] було використано функцію розподілу подрібнення:

$$\beta(v, v') = x(v') \cdot \omega(v) + [1 - x(v')] \cdot \Omega(v, v'), \quad (2.1)$$

де  $x(V')$  є масовою часткою отриманих дрібнодисперсних частинок,  $\omega(v)$  є розподілом подрібнюваних частинок за розміром,  $\Omega(V, V')$  - функція розподілу грубих фрагментів подрібнення.

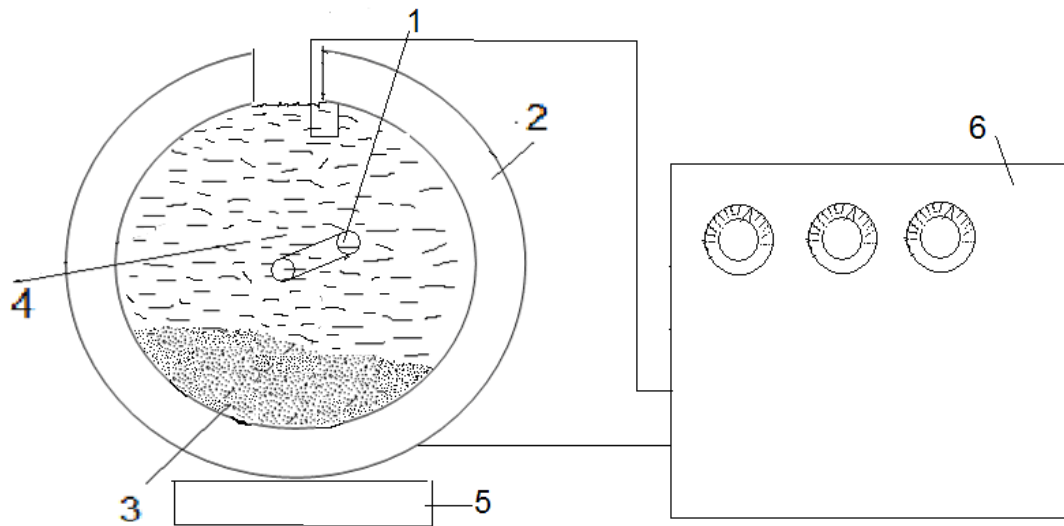


Рис. 2.2. Установка для УЗ обробки АВ

- 1 - Магніт
- 2 - П'єзокерамічний резонатор
- 3 - Оброблюваний порошок АВ
- 4 - Дистильована вода
- 5 - Магнітний перемішувач
- 6 - Генератор

Для встановлення залежності енергоспоживання по відношенню до фрагментованих маленьких частинок використовується розподіл дрібних і грубих фрагментів, якщо ж цей розподіл невідомий, то зростання кількості продукту ерозії  $C_p$ , представляється наступним чином

$$\frac{dC_p(t)}{dt} = \int_{v_{pmax}}^{\infty} x(v')S(v')q(v',t)dv' \quad (2.2)$$

де  $x(v')$  означає відсоток (частка) об'єму фрагментів маленьких частинок, що утворилися від руйнування агломератів  $v'$  розміру, і  $v_{p.max}$  відображає верхню межу функції розподілу розміру дрібних частинок за розміром.

Величина ерозії пропорційна до зовнішньої площі поверхні агломерату [97] і виражається наступною формулою:

$$x(v') = \frac{G}{v'^{1/3}} \quad x(d') = \frac{H}{d'} \quad (2.3)$$

Врахувавши вищенаведені співвідношення, у [96] отримано енергоспоживання на одиницю маси диспергованих частинок  $E_m$ :

$$E_m(t) = -620 \frac{\varepsilon^{0.62}}{H \rho_p C_s} \ln(1 - f_p) \quad (2.4)$$

де  $C_s$  – об'ємна концентрація твердих частинок,  $H$  – константа пропорційності величини подрібнення, яка залежить від середнього розміру частинок,  $\rho_p$  – густина матеріалу,  $f_p$  – об'ємна частка подрібнених частинок.

Формула (2.4) була розрахована для кавітаційного режиму УЗ впливу, вона показує важливе значення величини наданої системі енергії та концентрації частинок у суспензії. Ці ідеї перевірялись і для докавітаційного режиму опромінення. Досліджуване вугілля знаходилося у реакторах у вигляді 10-30 мас. % суспензії, оскільки велика зміна вмісту вугілля у суспензії впливає на результат впливу УЗ. У роботі [97] відзначено, що для ефективного впливу на АВ його вміст у суспензії не повинен перевищувати ~ 33 мас. %.

### 2.3. Електрохімічна активація водних розчинів

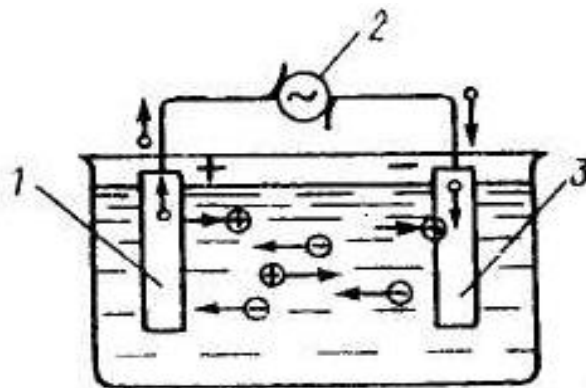
Електрохімічна активація – це технологія отримання метастабільних речовин уніполярною (анодною чи катодною) електрохімічною дією для подальшого використання цих речовин в різних технологічних процесах у період збереження підвищеної фізико-хімічної активності [98]. Отже, електрохімічне покращення властивостей вуглецевих матеріалів ґрунтується на

використанні електричної енергії при проведенні процесів електролізу водних розчинів електролітів.

Електроліз здійснюється в системах, що складаються з наступних елементів:

- розчину електроліту — провідника другого роду, в якому речовини дисоційовані на іони (забруднена вода є розчином електролітів, оскільки в ній завжди присутні іони та домішки);
- електродів — провідників першого роду, занурених в розчин електроліту;
- зовнішнього джерела струму;
- струмопроводів — металевих провідників першого роду, що з'єднують електроди з джерелом струму.

Нехай в розчин електроліту опущено два електроди (рис. 2.3), з'єднані з полюсами джерела струму і, отже, заряджені один позитивно (анод), інший -негативно (катод).



*Рис. 2.3. Принципова схема електрохімічного реактора*

*1 – анод; 2 – джерело ЕРС; 3 – катод.*

Іони, що утворюються при дисоціації електроліту, пересуваються у двох протилежних напрямках: позитивні іони (катіони) рухаються до катода, негативні (аніони) — до анода. Досягаючи катода, катіони одержують від нього необхідну кількість електронів і стають нейтральними атомами. Одночасно

аніони віддають аноду свої надлишкові електрони, переходячи в нейтральні атоми. Число електронів, що формуються на аноді, дорівнює числу електронів, що передаються за той же час катодом. Тобто на межі розділу електрод — розчин відбувається перехід від електронної провідності до іонної.

Проходження електричного струму через провідники другого роду супроводжується виділенням на електродах продуктів електрохімічних реакцій. Отже, взаємодія між іоном і електроном на межі розділу електрод — електроліт визначає перетворення електричної енергії в хімічну.

Хімічні перетворення в розчині електроліту відбуваються в електролізерах або електролітичних ваннах (рис. 2.3). У таких системах частина розчину електроліту, що перебуває в прианодній області, називається анолітом, а та, що перебуває біля катода — католітом.

В процесі електролізу протікають окисно-відновні процеси: на аноді — зменшення електронів (окислення), на катоді — збільшення їх кількості (відновлення). Проте механізм електрохімічних реакцій суттєво відрізняється від звичайних хімічних перетворень речовин. Відмінністю електрохімічної реакції в порівнянні з хімічною є просторове розділення електрохімічної реакції на два взаємопов'язані процеси (дві зв'язані електродні реакції).

Просторове розділення електрохімічних реакцій надає їм низку специфічних якостей, непритаманним звичайним хімічним реакціям. Умовою протікання гомогенних хімічних реакцій в розчині є взаємодія реагуючих компонентів (молекул, атомів, іонів) при їх зіткненні один з одним в будь-якій точці розчину. У момент зіткнення стає можливим перехід електронів з однієї речовини в іншу. Можливість здійснення цього переходу залежить від запасу енергії реагуючих речовин і її співвідношення з енергією активації, яка є функцією природи хімічної реакції. Отже, необхідність контакту реагуючих частинок в розчині — перша характерна особливість гомогенного хімічного процесу. Друга особливість полягає в тому, що шлях електрона при цьому є дуже малим, довжина його не перевищує радіусу атома чи молекули. При хімічних реакціях в розчинах місце зустрічі і напрям електронних переходів



орієнтовані в реакційному об'ємі довільним чином, що є третьою характерною особливістю хімічного процесу, що відрізняється хаотичністю та безладністю зіткнень між частинками і неспрямованістю електронних переходів.

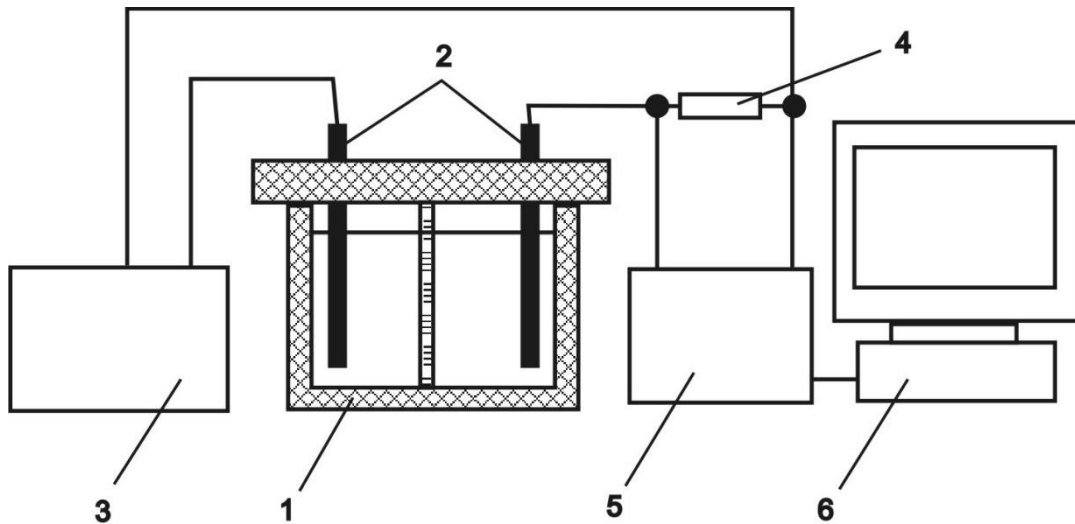
Відповідно у об'ємі розчину, що піддається електролізу, за рахунок електродних процесів відбувається зміна водневого показника (рН) середовища і окислювально-відновного потенціалу (Eh) системи, а також фазово-дисперсні перетворення речовин, які знаходяться в даному електроліті.

Для отримання модифікованих водних розчинів використовувався стаціонарний (непротічний) електрохімічний реактор об'ємом 0,25 л з органічного скла марки ТОСП. В придонній частині камер активатора розміщено зливні краники з пропускною здатністю 5 мл/с. Це дозволило запобігти перемішуванню рідини, що активується, та забезпечити високу швидкість зливу та дозованість одержаних порцій.

Для розділення анодної і катодної камер використано іонопроникну мембрану, виготовлену з поліпропілену нетканого. Даний активатор підключався до джерела постійної стабілізованої напруги ПСИП-500. При виконанні експериментальних досліджень до електродів електрохімічного реактора прикладалася різниця потенціалів у 250 В.

В якості рідин для активації було використано розчини хлориду калію марки осч. у дистильованій воді концентраціями 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 та 0.2 г/л. Вибір хлориду калію для приготування досліджуваних розчинів пояснюється тим, що під час його розчинення у воді гідроліз відбувається без зсуву іонної рівноваги води.

Також в процесі ЕХА проводилося комп'ютеризоване вимірювання напруги на еталонному резисторі, підключеному послідовно до електрохімічного реактора. Це дозволяло одержати інформацію про сумарну зміну провідності в ньому [99]. Детальну схему вимірювальної установки наведено на рис. 2.4.



*Рис. 2.4. Блок схема установки для дослідження струмів у електрохімічному реакторі*

*1 – електрохімічний реактор з досліджуванним розчином; 2 – графітові електроди; 3 – блок живлення; 4 – еталонний резистор; 5 – аналогово-цифровий перетворювач; 6 – комп'ютер.*

Для коректного перерахунку виміряного значення напруги в силу струму в експериментальній установці було використано високоточний еталонний резистор (зі значенням опору, заданим з точністю 1%). Блок аналогово-цифрового перетворення дозволяє проводити одне вимірювання за 6 секунд.

## **2.4. Дослідження структурних характеристик вуглецевих матеріалів**

### **2.4.1. Метод рентгенівської дифракції**

Дослідження структури та морфологічних особливостей вугільних матеріалів проводять як адсорбційними, так і рентгенівськими методами [100–102]. Поєднання методів рентгенівської дифракції та малокутового рентгенівського розсіяння дає змогу зробити висновки як про особливості матеріалу на нанорівні, так і про його пористу структуру.

Рентгеноструктурний аналіз [103] є методом дослідження атомної будови кристалу, його просторової групи, розміру і форми. Він дозволяє також вивчати метали і їхні різні сплави, органічні і неорганічні сполуки, мінерали, аморфні матеріали, рідини.

Рентгенодифракційні криві вуглецевих матеріалів отримані за допомогою дифрактометра ДРОН-3 в  $\text{Cu K}_\alpha$ -випромінюванні ( $\lambda = 0,1542$  нм), монохроматизованому відбиванням від площини (002) монокристалу пірографіту, встановленого на дифрагованому пучку. Дифрактограми вимірювали в режимі неперервного сканування детектора з швидкістю 2 град/хв в діапазоні кутів дифракції  $2\theta = 5 \div 120^\circ$ . Обробку дифракційних спектрів (згладжування, віднімання фону, визначення положень та півширин максимумів, розклад складних максимумів на окремі компоненти) проводили за допомогою пакету програм DHN\_PDS.

Серед ряду методик рентгеноструктурного аналізу [104] розглянемо метод малокутового рентгенівського розсіювання, який дозволяє вивчати просторові неоднорідності речовини з розмірами, котрі перевищують міжатомні віддалі.

#### **2.4.2. Метод малокутового розсіювання рентгенівських променів**

Метод МРРП дозволяє визначити розподіл частинок і пор за розмірами. В залежності від різних характеристик, а саме довжини хвилі випромінювання; абсолютного рівня інтенсивності розсіяного випромінювання окремою наночастинкою; ступеня поглинання випромінювання речовиною зразка; використовуваного кутового діапазону в шкалі так званого оберненого просторозалежить ефективність цього методу.

Вимірювання спектрів МРРП проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}_\alpha$ -випромінюванні ( $\lambda = 0,1542$  нм), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу  $\text{LiF}$ , в режимі проходження пучка рентгенівського випромінювання через зразок. Для обмеження зони паразитного розсіювання монокристала-монохроматора,

вхідних щілин та зменшення інтенсивності фонового розсіяння в повітрі використовували коліматори первинного та розсіяного променів. Використання колімаційної системи дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи з  $s = 0,1 \text{ нм}^{-1}$ , де  $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\vartheta)$  – хвильовий вектор,  $\vartheta$  – кут розсіяння. Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню детектора  $\Delta\vartheta = 0,03^\circ$ . Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування кроком  $0,05^\circ$ , час експозиції  $\tau = 125 \text{ с}$ . В ділянці найменших кутів розсіяння на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням у зразку. З метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували наступне співвідношення:

$$I^*(\vartheta) = I_{\text{exp.}}(\vartheta) - T \cdot I_0(\vartheta) \quad (2.5)$$

де  $I^*(\vartheta)$  – істинна інтенсивність розсіяння,  $I_{\text{exp.}}(\vartheta)$  – експериментальна інтенсивність розсіяння,  $I_0(\vartheta)$  – розподіл інтенсивності первинного пучка,  $T = \frac{I_{\text{exp.}}(0)}{I_0(0)}$  – коефіцієнт трансмісії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при нульовому положенні детектора). Для визначення коефіцієнта трансмісії проводили вимірювання інтенсивності розсіяння в положенні детектора  $\vartheta=0^\circ$  методом поглинальних фільтрів. В отримані криві інтенсивності розсіяння внесена колімаційна поправка на висоту приймальної щілини детектора.

### 2.4.3. Електронна мікроскопія

Скануюча електронна мікроскопія – метод дослідження поверхневої структури мікрооб’єкта шляхом аналізу відбитого «електронного зображення». Отримувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю дозволяє метод скануючої електронної мікроскопії [105]. Растровий

електронний мікроскоп дає змогу отримувати тривимірні зображення. Завдяки такій точності даний метод є зручним для дослідження структури сканованої поверхні. Додаткові методи дозволяють отримувати інформацію про елементний склад поверхні.

Фотографування як вихідної сировини, так і отриманого вугілля здійснювали за допомогою растрового електронного мікроскопу з камерою низького вакууму та системою енергодисперсійного мікροаналізу РЕМ-106.

#### **2.4.4. Дослідження пористої структури та питомої поверхні методом ізотермічної адсорбції/десорбції азоту**

При проведенні досліджень, заснованих на фізичній і хімічній адсорбції, за результуючими тисками всередині системи спостерігається взаємодія між газом і твердим матеріалом, яке описується ізотермою адсорбції.

На практиці порівняльна оцінка адсорбційних властивостей твердих поглиначів по конкретним компонентам здійснюється за їх адсорбційною ємністю в залежності від концентрації адсорбату в об'ємній фазі при постійній температурі (рівняння ізотерми адсорбції), тобто:

$$a = f(C), t = \text{const} \quad (2.6)$$

Ізотерми адсорбції є основним критерієм при виборі адсорбентів для конкретних технологічних процесів. В той же час сімейство ізотерм адсорбції дозволяє отримати інформацію про структуру адсорбентів, тепловий ефект, який супроводжує процес адсорбції, і ряд інших фізико-хімічних і технологічних характеристик системи [106].

Залежно від структурних особливостей поверхні матеріалу спостерігаються різні типи ізотерм адсорбції. Брунауервизначив п'ять основних типів ізотерм адсорбції, які наведені рис. 2.3.

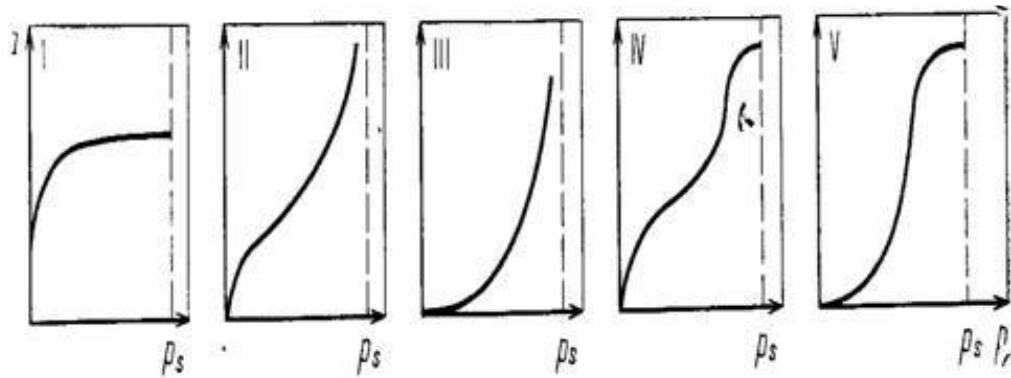


Рис. 2.3. Основні типи (I-V) ізотерм адсорбції

Тип I характерний для мікропористих адсорбентів, які практично не містять перехідних пор. Початкові опуклі ділянки ізотерм типів II і IV вказують на присутність істотного об'єму мікропор поряд з макро і мезопорами. Менш крутий початковий підйом кривих характерний для перехідно-пористих адсорбентів, де здійснюється моно- і полімолекулярна адсорбція. Увігнуті початкові ділянки ізотерм типів III і V (рідко зустрічаються) характерні для систем, де взаємодія молекул адсорбата з адсорбентом набагато менша міжмолекулярної взаємодії молекул адсорбата, наприклад, викликаного проявом водневих зв'язків. Основна відмінність ізотерм II від IV і III від V типів полягає в тому, що об'єм перехідних пор (IV і V типи) в результаті капілярної конденсації заповнюється адсорбатом раніше, ніж відносний тиск наблизиться до одиниці. В результаті цього на ізотермах з'являється верхня, майже горизонтальна ділянка [107].

Фізична адсорбція газів непористими твердими тілами в більшості випадків описується ізотермами адсорбції II типу. В принципі, з такою ізотермою адсорбції, отриманої для даного газу на зразку твердого тіла, можна визначити ємність моношару для цього зразка, яку можна використовувати для обчислення його питомої поверхні. Ємність моношару визначена як кількість адсорбату, яку можна певним чином розмістити в повністю заповненому адсорбційному шарі товщиною в одну молекулу на поверхні одиниці маси (1 г) твердого тіла. З ємності моношару  $n_m$  (вираженої

в молях адсорбату) в розрахунку на грам адсорбенту питома поверхня  $S$  як поверхня 1 г твердого тіла, обчислюється рівнянням:

$$S = n_m s_m N_A, \quad (2.7)$$

де  $s_m$  - середня площа, яку займає молекула адсорбату в заповненому моношарі. Коли адсорбція виражена в грамах, а  $s_m$  в  $\text{нм}^2$  на одну молекулу, то

$$S = (x_m/M) s_m N_A \cdot 10^{-18}, \quad (2.8)$$

де  $M$  - молекулярна маса адсорбату,  $x_m$  - ємність моношару в грамах награм твердого тіла,  $S$  - питома поверхня в квадратних метрах на грам.

Якщо ємність моношару  $v_m$  виражена у вигляді об'єму газу за нормальних умов (мл/г), то питома поверхня буде обчислюватись наступним чином:

$$S = (v_m/22414) s_m N_A \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{г} \quad (2.9)$$

Щоб отримати величину ємності моношару з ізотерми, необхідно дати кількісну інтерпретацію (2.9). Жодна з існуючих теорій не вирішує цю задачу повністю. Найбільш успішною та відомою є теорія Брунауера, Еммета, Теллера. Хоча вона заснована на дуже простій моделі і тому неодноразово критикувалася, висунуте цими авторами рівняння, так зване рівняння БЕТ, привело до чудового успіху у визначенні питомої поверхні з ізотерм адсорбції II типу.

Теорія БЕТ заснована на кінетичній моделі адсорбційного процесу, висунутої Ленгмюром. У цій моделі поверхня твердого тіла розглядається як сукупність адсорбційних центрів. В стані динамічної рівноваги швидкість молекул газової фази, які конденсуються на вільних центрах, дорівнює швидкості випаровування молекул із зайнятих місць.

Найбільш зручною формою рівняння БЕТ для його застосування до експериментальних даних є:

$$\frac{1}{(W(P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_c C} + \frac{C-1}{W_c C} (P_0/P), \quad (2.10)$$

де  $P$  – тиск газу,  $P_0$  – тиск його насиченої пари,  $W$  – маса газу, адсорбованого при відносному тиску  $P/P_0$ ,  $W_c$  – вага адсорбованої речовини, що утворює на поверхні моношар,  $C$  – константа БЕТ, що відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбованому шарі  $i$ , отже, її значення характеризує взаємодію адсорбент/адсорбат.

Саме тому в даній роботі питому площу поверхні активованого вугілля визначали за стандартною методикою ізотермічної адсорбції/десорбції азоту за температури кипіння ( $T = 77$  К) за допомогою автоматизованого аналізатора Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки матеріалів перед вимірюваннями були попередньо дегазовані у вакуумі при 453 К впродовж 20 годин. А розрахунок площі проведено на основі моделі Брунауера-Еммета-Теллера (моделі БЕТ).

## **2.5. Дослідження складу хімічних поверхневих груп титриметричним методом Боема**

Крім високорозвиненої пористої структури, АВ має особливі електрофізичні властивості та складну хімію поверхні. Ідентифікація кисневмісних поверхневих груп на поверхні АВ здійснюється нейтралізацією їх методом титрування розчинами з різною основністю:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ .

Титрування – це процес, при якому до досліджуваної речовини поступово додають розчин реактиву точно відомої концентрації (титрант) до встановлення моменту, при якому кількість титранту строго еквівалентна кількості досліджуваної речовини, тобто до встановлення точки еквівалентності.



У даній роботі титрування здійснювалось модифікованим методом Боема [108]. Послідовність виконаних дій є наступною:

- у три круглодонні колби об'ємом  $100 \text{ см}^3$  поміщають вугілля масою  $\approx 1 \text{ г}$ , зважені з точністю  $\pm 0,001 \text{ г}$ ;
- доливають по  $25,0 \text{ см}^3$  дистильованої води;
- закривають колби пробками із вставленими в них газовідвідними трубками з краном;
- згодом відкачують з колб повітря при залишковому тиску  $\approx 20 \text{ мм рт.ст.}$  протягом 5 хвилин;
- колби відкривають і доливають до їх вмісту по  $25 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н.}$  розчинів: у першу - карбонату натрію, у другу - гідрокарбонату натрію, у третю - гідроксиду натрію;
- колби закривають і протягом 5 хвилин відкачують з них повітря ( $\approx 20 \text{ мм рт.ст.}$ ) і залишають на 3 доби;
- далі розчини фільтрують через паперовий фільтр (синя стрічка);
- відбирають три аліквоти фільтрату по  $5 \text{ см}^3$  в колби для титрування, в які попередньо поміщено  $50 \text{ см}^3$  води і  $5 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ М}$  розчин соляної кислоти;
- за допомогою титрувальної установки розчини титрують свіжоприготовленим  $0,1 \text{ М}$  гідроксидом натрію потенціометричним методом.

Суть потенціометричного титрування в тому, що точку еквівалентності визначають не по зміні кольору індикатора, як це роблять при звичайному методі титрування, а по зміні потенціалу електроду.

Вихідна кількість моль основи обчислюється за формулою:

$$C_0 V_0 = V_0, \quad (2.11)$$

де  $C_0$  - вихідна концентрація основи, моль/л;  $V_0$  - об'єм вихідного розчину основи в колбі, л.

Внаслідок взаємодії вугілля з основою на одну молекулу основи припадає одна поверхнева група. Кількість молей основи, відібраних для титрування, дорівнює різниці між вихідним та провзаємодіяним з вугіллям числом молей основи:

$$V_{\text{зал.}} = V_0 - V_{\text{провз.}} \quad (2.12)$$

Кількість молей соляної кислоти ( $HCl$ ), яку долили до аліквоти, внаслідок взаємодії з основою дорівнює:

$$V_{\text{зал.}}(HCl) = C_0(HCl)V_0(HCl) - V_{\text{зал.}} \frac{V_{\text{алікв.}}}{V_0} \quad (2.13)$$

Оскільки процес титрування триває до знаходження точки еквівалентності, тобто до повної нейтралізації розчину, то справедлива наступна рівність:

$$C_{\text{титр.}} V_{\text{титр.}} = V_{\text{зал.}}(HCl), \quad (2.14)$$

де  $C_{\text{титр.}}$  - концентрація титранту, моль/л;  $V_{\text{титр.}}$  - об'єм титранту, л .

Отже,

$$C_{\text{титр.}} V_{\text{титр.}} = C_0(HCl)V_0(HCl) - (V_0 - V_{\text{провз.}}) \frac{V_{\text{алікв.}}}{V_0} \quad (2.15)$$

$$(V_0 - V_{\text{провз.}}) \frac{V_{\text{алікв.}}}{V_0} = C_0(HCl)V_0(HCl) - C_{\text{титр.}} V_{\text{титр.}} \quad (2.16)$$

$$(V_0 - V_{\text{провз.}}) = \frac{V_0}{V_{\text{алікв.}}} (C_0(HCl)V_0(HCl) - C_{\text{титр.}} V_{\text{титр.}}) \quad (2.17)$$

$$V_{\text{провз.}} = C_0 V_0 - \frac{V_0}{V_{\text{алікв.}}} (C_0(HCl)V_0(HCl) - C_{\text{титр.}} V_{\text{титр.}}) \quad (2.18)$$

Важливим є те, що у методі титрування деякі з факторів повинні бути стандартизовані [108], наприклад:

- відношення вуглецю до реакції основи;
- час експозиції вугілля в розчині основи;
- метод виключення  $\text{CO}_2$  з розчинів;
- метод визначення кінцевої точки титрування.

Всі ці зміни вносять помилки різного ступеня. Таким чином, титрування повинно бути стандартизоване не тільки для послідовності, але для того, щоб методологія дозволила отримати найбільш точні результати.

## **2.6. Дослідження гідрофільності поверхні активованих вуглецевих матеріалів**

Як уже зазначалося вище, адсорбційними методами можна визначити для АВ цілий ряд параметрів, які описують і структуру, і гідрофобно-гідрофільні властивості поверхні.

Частку гідрофільних пор, як правило, визначають за кількістю поглинутої води зразком, виготовленим з АВ, при довготривалому вимочуванні. Загальний об'єм доступних для рідин пор визначають при вимочуванні у рідині, яка добре змочує поверхню АВ. У наших дослідженнях було використано гептан.

У якості досліджуваного АВ використано попередньо подрібнене вугілля з розміром частинок 45-63 мкм.

Дослідження гідрофільних та гідрофобних властивостей проводилося наступним чином.

Спочатку виготовляли таблетку діаметром 6 мм та висотою 3-4 мм. Для того, щоб вона не руйнувалася при вимірюваннях, до її складу вводився полівідентофторид у кількості 15 %, який виконував роль зв'язуючого компоненту. З отриманих геометричних розмірів визначали об'єм таблетки  $V$ . Далі розраховували пористість за формулою:

$$\Pi = 1 - \frac{m_{AB}}{V \rho_{AB}} - \frac{m_{ПВДФ}}{V \rho_{ПВДФ}}, \quad (2.19)$$

де  $m_{AB}$  - маса АВ у таблетці;

$\rho_{AB} \approx 1,9 \text{ г/см}^3$  – істинна густина АВ, яка одержується з рентгенографічних даних;

$m_{ПВДФ}$  - маса полівілдентофториду у таблетці;

$\rho_{ПВДФ} = 1,7 \text{ г/см}^3$  – густина полівілдентофториду.

Об'єм гідрофобних і гідрофільних пор визначали шляхом зважування одержаних таблеток на повітрі ( $m_{AB}$ ), у воді ( $m_{H_2O}$ ) та у гептані ( $m_{Г}$ ). Полівілдентофторид добре змочується гептаном, а до води він є гідрофільний, тому можна очікувати, що гептан заповнить весь поровий простір, а вода – лише гідрофільні пори. Знаючи густина води і гептану, можна розрахувати поглинутий таблеткою об'єм, а, врахувавши попередньо визначену пористість, і частку гідрофільних та доступних рідині пор.

## **2.7. Дослідження нафтопоглинання та сорбційних властивостей активованих вуглеців з водних розчинів**

Адсорбція із рідкої фази схожа до адсорбції із газового середовища, і в загальному дозволяє визначати питому поверхню, оскільки величина адсорбції знаходиться в простій залежності від питомої поверхні. Однак для цього потрібно знайти залежність кількості адсорбованої речовини від її концентрації в розчині. Як тільки ми отримуємо цю залежність, можна розрахувати питому поверхню матеріалу [106].

Найбільш часто для визначення питомої поверхні по адсорбції з розчинів використовують барвники через простоту методики визначення зміни концентрації [109].

Не викликає сумніву, що, володіючи великими розмірами, молекули барвників характеризується відносно сильними міжмолекулярної взаємодії (в розрахунку на одну молекулу), а також, зазвичай, ці молекули містять полярні групи, тому переважно адсорбуються на полярних адсорбентах. Тим не менш, така перевага адсорбції барвників не несе універсального характеру: а визначення значення  $S_0$ , у зв'язку з великими розмірами і складними конфігураціями молекул барвників пов'язано з великими труднощами.

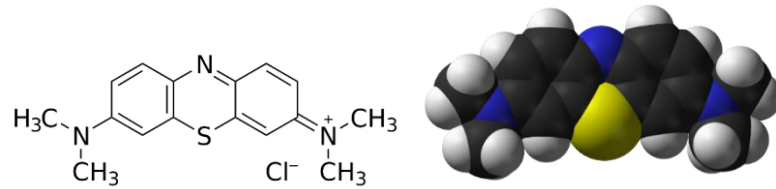
Часто для визначення питомої поверхні по адсорбції барвників рекомендують використовувати метиленовий синій. Недавно було показано [110], що в даному випадку до отриманих значень питомої поверхні потрібно відноситись досить акуратно. При застосуванні даного методу слід обмежитися видом ізотерми і чітким плато. Крім того, вартує приділити увагу наступним факторам:

- 1) повинні бути відомі форми і розміри молекул барвника;
- 2) повинна бути відома їхня орієнтація на поверхні;
- 3) повинно бути відомим числом молекулярних шарів; молекули барвника можуть формувати колоїдні міцели у розчинах, тому необхідно знати, чи адсорбуються барвники у вигляді окремих молекул, димерів або міцел;
- 4) барвники повинні досить добре розчинятися у вибраному розчиннику, для того щоб можна було отримати ізотерми адсорбції з плоскою ділянкою.

На жаль, ці фактори можна визначити лише в окремих випадках. Тому адсорбцію барвників слід розглядати практично тільки як відносний метод. Тобто визначення питомої поверхні дослідженого адсорбенту проводити шляхом співставлення ізотерми адсорбції даного барвника з його ізотермою на стандартному зразку тої ж хімічної природи.

В якості адсорбента використовувався барвник метиленовий синій.

Метиленовий синій (МС) – має широке застосування у біології та хімії. МС є гетероциклічною ароматичною хімічною сполукою з хімічною формулою  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  та молярною масою 319,85 г/моль.



*Рис. 2.4. Хімічна та 3D структура молекули метиленового синього*

При кімнатній температурі МС зазвичай має вигляд твердої речовини, без запаху, темно-зеленого порошку, який дає блакитний розчин при розчиненні у воді. Гідратована форма має 3 молекули води на одиницю метиленового синього. Метиленовий синій має рН 3 у воді (10 г/л) при температурі 25 ° С .

МС є потужним катіонним барвником з максимальним поглинанням світла близько 665 нм. Специфіка поглинання залежить від ряду факторів, у тому числі протонування, адсорбції в інші матеріали, а також метахромазії - формування димерів та агрегатів більш високого порядку в залежності від концентрації та інших взаємодій.

## **2.8. Дослідження поляризаційних властивостей активованих вуглеців методами імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії**

В останні десятиліття імпедансний метод став одним із основних методів дослідження електрохімічних об'єктів, оскільки він дозволяє вивчати властивості різноманітних систем, таких як фізико-хімічні, електрохімічні та інші шляхом спостереження за їх відкликом на слабку зовнішню дію. Точність цього методу є високою для широкого діапазону частот взаємодіючого сигналу. Завдяки цьому методу можна отримати інформацію як про властивості поверхні та об'єму досліджуваних зразків так і про кінетику електрохімічних процесів [111-114].

В основі імпедансного методу лежить класичний метод передавальної функції, видозмінений у відповідності до специфіки електрохімічних систем як

об'єктів досліджень. Стан досліджуваної системи збурюється синусоїдальним сигналом і при цьому вимірюється викликаний ним сигнал на виході, що і складає суть цього методу.

За наявності електричного кола з реактивними елементами - котушкою чи конденсатором - у постійному струмі опір правильно описує його властивості. У випадку змінного струму властивості реактивних елементів істотно інші через присутність фазових зсувів струму і напруги – напруга на котушці індуктивності і струм через конденсатор не дорівнюють нулю.

Тому зручно ввести деяку характеристику і для реактивних елементів, яка б за будь-яких умов, подібно до опору, пов'язувала струм і напругу. Такою характеристикою є *імпеданс* (комплексний опір, повний опір). Для представлення його у вигляді комплексного числа дозволяє одночасно враховувати як амплітудні, так і фазові характеристики сигналів і систем:

$$Z = Z' + jZ'', \quad (2.20)$$

де  $Z'$ - дійсна (активна) частина, а  $Z''$ - уявна (реактивна) частина імпедансу. Імпеданс є основою високої інформативності його аналізу в науці, техніці та медицині - в методах імпедансної спектроскопії і імпедансній томографії.

Імпедансна спектроскопія [115] – метод дослідження різних об'єктів, що спирається на вимірювання та аналіз залежностей імпедансу від частоти змінного струму. Різні об'єкти і процеси характеризуються різними залежностями активного і реактивного імпедансу від частоти, що робить можливим вирішення зворотної задачі - отримання інформації про ці об'єкти і процеси шляхом аналізу частотних характеристик їх відгуку на змінний струм.

Якщо в якості збурювального синусоїдального сигналу з циклічною частотою  $\omega = 2\pi f$  малої амплітуди на вході використовувати напругу  $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ , а сигнал на виході фіксувати як струм  $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ , що проходить через систему, то імпеданс визначається співвідношенням:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2.21)$$

Вище  $V_0, I_0$  - амплітуда напруги і струму, відповідно,  $\theta$  - зсув фаз. Оскільки відгук системи зумовлений сукупністю багатьох факторів, то вельми корисним виявляється представлення імпедансних даних у різних координатах, щоб виділити цікаві для науковців деталі. Глибшого розуміння процесів під впливом електричного поля можна досягнути на основі аналізу комплексних величин імпедансу, адмітансу ( $Y = Y' + jY''$ ), діелектричної проникності ( $\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon''$ ) і електричного модуля ( $M = M' + jM''$ ) [111].

Діапазон частот сучасних імпедансних досліджень 50 мкГц ÷ 10 МГц, який охоплює радіо-, звукові і ультразвукові частоти, а також низькі і інфранизькі частоти з періодом синусоїдальних коливань порядку годин. Рівень робочих сигналів знаходиться в діапазоні 1 – 5 мВ. В деяких випадках, з метою забезпечення достатньої лінеаризації, доводиться проводити вимірювання і при 50 мкВ. Результати імпедансної спектроскопії зазвичай представляють у вигляді діаграм Найквіста та Боде [116]. Перша з них є геометричним місцем точок дійсної,  $Re_i$ , та уявної,  $Im_i$ , складових імпедансу  $Z_i$ , які визначають його конкретне значення. Причому прийнято на горизонтальну вісь наносити дані  $Re_i$ , а на вісь ординат -  $Im_i$  з від'ємним знаком. Така діаграма (рис. 2.5 а) являється основною загальноприйнятою для імпедансу. Для того, щоб представити частотну залежність, зручно використати діаграми Боде. Їх називають ще логарифмічними амплітудно – частотними характеристиками і зображають окремо дві залежності:

$$y_i = \lg A_i; x_i = \lg \omega_i \quad (2.22)$$

$$y_i = -\varphi_i; x_i = \lg \omega_i. \quad (2.23)$$

Разом ці два графіки несуть в собі повну інформацію, що міститься в імпедансних даних. Приклад Боде - діаграми наведений на рис. 2.5 б.



Кінцевим і суттєвим етапом в імпедансному аналізі експериментальних даних є ідентифікація (параметрична і структурна) робочої моделі, яка відповідає пакету експериментальних даних, дозволяє розкрити тип, структуру моделі також визначити значення її параметрів, при яких отримується максимальне співпадіння між моделлю і експериментальними даними. Для параметричної ідентифікації уже є розроблені комп'ютерні програми, зокрема, ZView 2 і ряд наступних її модифікацій.

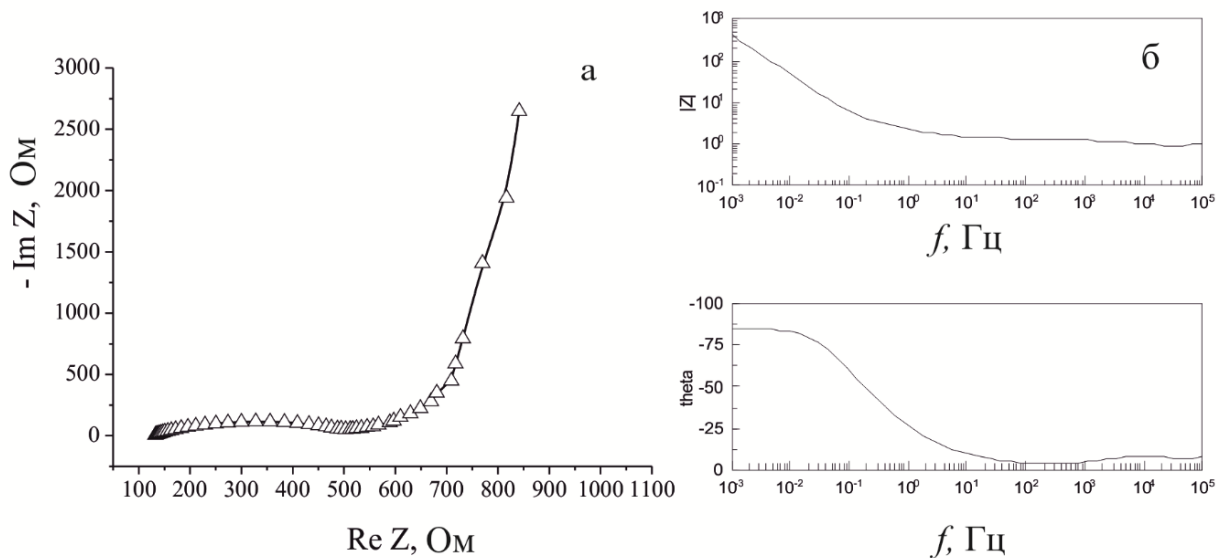


Рис. 2.5. Діаграма Найквіста (а) та Бодє (б)

Метод імпедансної спектроскопії застосовують для дослідження процесів переносу заряду на фазових границях розділу тверде тіло/електроліт, тверде тіло/газ навіть у антикорозійних гетероструктурах, іоннопровідних твердих розчинах, як це показано у [117]. Використання підходів сучасного моделювання еквівалентної електричної схеми дозволило описати поверхневі гетерошари в термінах *пористий шар*, *непористий підшар*, вивчити морфологічну структуру оксидних покриттів, виявити вплив області просторового заряду на механізм переносу електронів в поверхневому шарі, а також виявити стадії розвитку корозійного процесу, контрольованого дифузійними змінами в непористому шарі. З допомогою імпедансної

спектроскопії були встановлені діапазони частот, в яких проявляються поляризаційні електродні ефекти і іонна провідність, а це дозволило визначити величини питомої іонної провідності і енергію активації процесу іонного переміщення. Крім цього, в роботі [117] визначено чинники гальмування переносу заряду, основним з яких є область просторового заряду в матеріалі, зумовлена поляризуванням досліджуваного об'єкта.

Імпедансну спектроскопію використовують також для електрохімічних досліджень поведінки катодних матеріалів літєвих джерел живлення, СК тощо [118-120].

Серед фізико-хімічних методів аналізу важливе місце займають різноманітні електрохімічні методи через їх високу чутливість, точність результатів, швидкість проведення аналізу та можливість автоматизації. Одним з таких методів є вольтамперометрія, котра поєднує методи дослідження залежності струму від напруги поляризації, що накладається на досліджувану комірку, коли робочий потенціал електроду значно відрізняється від його рівноважного значення.

Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) - один з класичних аналітичних методів. Його основою є зміна потенціалу електроду з постійною швидкістю ( $dU/dt$ ) і запис залежності  $I(U)$ . За величиною струмів (зарядів) і положенню піків, їхніх залежностей від швидкості розгортки потенціалу можна робити висновки про природу протікаючих процесів, їх механізм, кінетику і термодинаміку.

Прямокутна форма ЦВА, характерна для ідеального конденсатора, спостерігається в органічному електроліті. Наявність редокс-піку характерна для водних електролітів і ілюструє внесок поверхневих функціональних груп. Це пояснюється значним зниженням псевдоємності в органічних електролітах. ЦВА використовують для визначення характеристик електрохімічних конденсаторів з ПЕШ, як це продемонстровано в роботі [121], а також для визначення придатності матеріалу гальванічних елементів до перезаряджання.

Імпедансні дослідження активованого вугілля проводили у трьохелектродній комірці з хлорсрібним електродом порівняння. Вимірювання здійснювали у частотному діапазоні  $10^{-3}$ – $10^6$  Гц за допомогою спектрометра AUTOLAB PGSTAT-100. Побудову імпедансних моделей здійснювали за допомогою програмного пакету ZView 2.3.

## ВИСНОВКИ II РОЗДІЛУ

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. Проаналізовано кількісні показники відходів при переробці сільськогосподарської продукції та встановлено, що Україна має велику кількість відходів при переробці кукурудзи та виробництві цукру. Тому основною сировиною вибрано відходи кукурудзи – стовбури, листя, качани, а також буряковий жом;

- методика УЗ модифікування АВ;

- методика модифікування поверхні АВ ЕХА розчинами;

- електрохімічні методи: імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціографія. Основна задача досліджень полягала у побудові імпедансних моделей та відповідних їм еквівалентних схем, які би відображали електрофізичні і хімічні процеси у досліджуваних системах. Комп'ютерна параметрична ідентифікація давала значення параметрів цієї моделі, які відображають основні властивості досліджуваних об'єктів. Циклічна вольтамперометрія дає інформацію про природу процесів, їх кінетику, оборотність та можливі механізми, а хронопотенціографія – питомі ємнісні характеристики, кулонівську ефективність та здатність електрохімічних систем до циклювання;

- скануюча електронна мікроскопія, 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 до поглинання водних електролітів;

- адсорбційні методи, які проводилися як з барвником метиленовим синім, так і з різними нафтопродуктами. Нафтопоглинання визначали за величиною поглинутих нафтопродуктів таблетками, виготовленими з досліджуваного вугілля.

## РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРИСТИХ БІОВУГЛЕЦІВ

### 3.1. Дослідження структури активованого вугілля методом рентгенівської дифракції

Досліджено структурні характеристики АВ, 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. 3.1 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 парою подрібнене вугілля АВК з качана кукурудзи є досить однорідним (рис. 3.1 б).

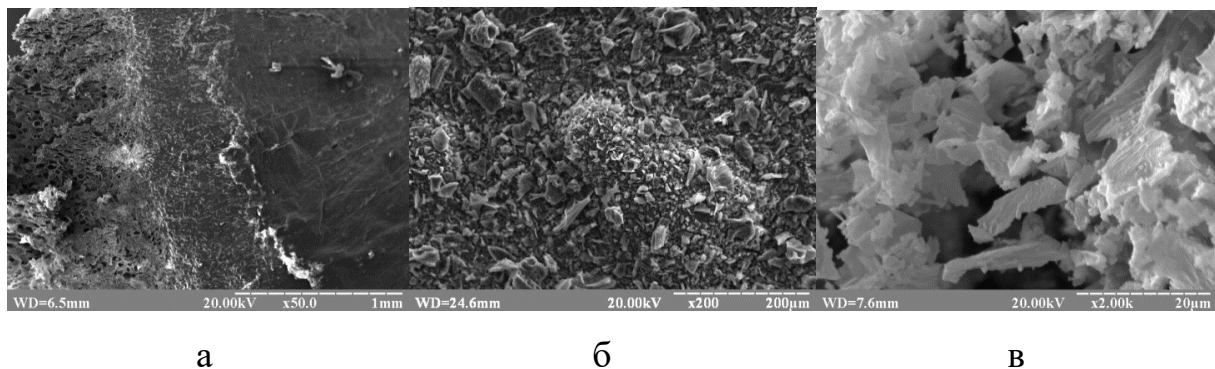


Рис.3.1. Електронні фотографії зрізу качана кукурудзи (а),  
активованого вугілля АВК (б) та АВЖ (в)

Електронні фотографії отриманого вугілля АВЖ з бурякового жому наведено на рис.3.1 в. Як видно з нього, отримане АВ за формою частинок повторює частинки висушеного і подрібненого жому. Це говорить про

можливість карбонізації та активації жому, оскільки на рис.3.1 в не спостерігаються великі макропори, що, найімовірніше, говорить про утворення під час активації добре розвиненої мезо- та мікропористої структури.

Вміст основних хімічних елементів у поверхневому шарі АВЖ наведено у табл.3.1. Основний висновок, який можна зробити з цієї таблиці – одержане вугілля є досить окисленим, що підвищує його гідрофільні властивості, а це сприяє зростанню адсорбції різних речовин з водних розчинів.

Таблиця 3.1

*Елементний склад поверхні активованого вугілля з бурякового жому*

Елемент	Вміст, %
C	73,8
O	7,67
Na	1,08
Mg	3,17
Al	1,99
Si	1,63
P	1,87
K	4,57
Ca	2,82
S	0,98

Рентгенівські дифрактограми досліджуваних матеріалів показані на рис. 3.2. Як видно, на дифрактограмах усіх матеріалів спостерігаються широкі дифузні максимуми, що свідчить про аморфну (рентгеноаморфну) структуру зразків [102,122,123]. Для порівняльного аналізу на рис. 3.2 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.

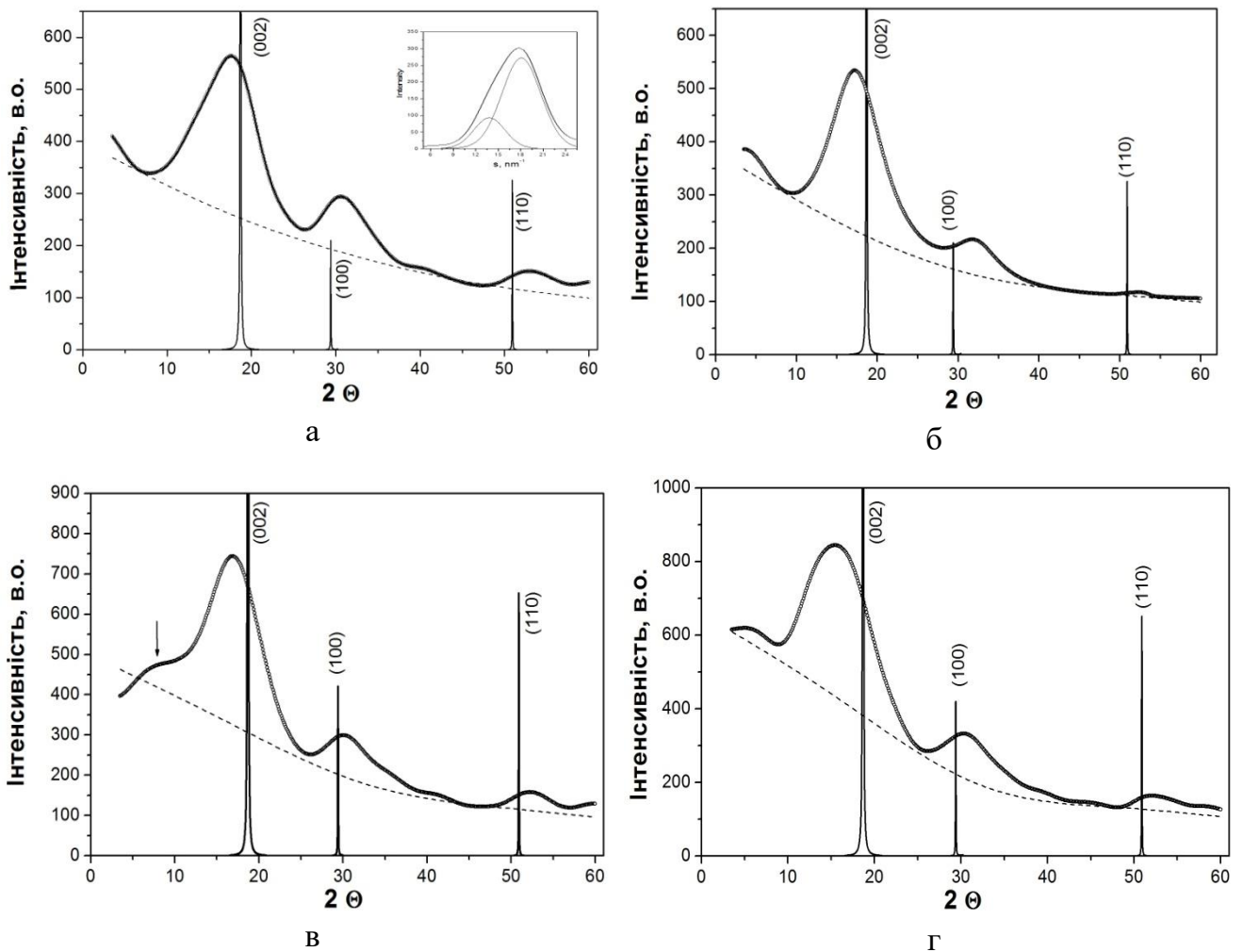


Рис. 3.2. Дифракційні спектри АВЖ (а), АВС (б), АВЛ (в) і АВК (г)  
(пунктирна лінія відповідає інтенсивності фонового розсіяння)



Згідно з результатами дослідження структури природних вуглецевих матеріалів [100], немонотонна зміна інтенсивності фонового розсіяння свідчить про існування аморфної вуглецевої фази. 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. 3.2). Схожа поведінка дифракційних кривих прослідковується і для інших вуглецевих матеріалів, як природних [124], так і отриманих карбонізацією рослинної сировини. Отримані результати можуть свідчити про розсіяння випадково орієнтованими графеновими шарами, як окремими елементами структури даних матеріалів [124].

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

$$L = k \cdot \frac{2\pi}{\Delta s_{(002)}}, \quad (3.1)$$

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:

$$n = 1 + \frac{L_{002}}{d_{002}}. \quad (3.2)$$

Розглянемо особливості дифракційних спектрів кожного матеріалу зокрема. На рис. 3.2 а представлено дифрактограму зразка АВЖ, отриманого карбонізацією бурякового жому. Слід звернути увагу на асиметричну форму основного максимуму, що виявляється в існуванні напливу зі сторони менших кутів. На вставці рис. 3.2 а даний максимум представлений у вигляді суперпозиції двох підмаксимумів, профіль яких описувався функцією Лоренца. Більш інтенсивний субпік відповідає розсіянню від тривимірних нанокристалів,

його положення відповідає міжшаровій відстані  $d_{002} = 0,347$  нм, розмір нанокристалів близький до  $L_{002} \approx 1,1$  нм, а число упорядкованих графенових шарів не перевищує  $n=4$  (табл. 3.2). Менший за інтенсивністю субпік, зміщений до менших кутів розсіяння, відповідає міжплощинній відстані  $d \approx 0,455$  нм, що значно перевищує відстань між шарами в нанокристалітах. Поява даного максимуму може свідчити про появу вуглецевих кластерів з відмінним від графіту типом атомного упорядкування, зокрема областей аморфної фази з лінійним або тривимірним розміщенням атомів вуглецю, в яких переважає  $sp$ - або  $sp_3$ -тип гібридизації. Для визначення характерних розмірів випадково орієнтованих двовимірних частинок аналізували профіль максимуму (100) і, як видно з даних табл. 2, їх розмір не перевищує  $L_{100} \approx 2,2$  нм. Слід зауважити, що з відношення інтенсивності максимумів  $I_{002} / I_{100}$  можна оцінити внесок кожної з кристалоподібних складових у дифракційному спектрі [124]. Зокрема, для вугілля АВЖ приблизно 75% кристалічної фази відповідає тривимірним графітоподібним нанокристалітам, а 25% - хаотично розподіленим графеновим шарам [125].

Подібний характер розподілу інтенсивності дифузних максимумів спостерігається у вугіллі АВС, отриманому карбонізацією стовбурів кукурудзи (рис. 3.2 б). На дифрактограмі спостерігається зміщення основного максимуму в бік менших кутів відносно рефлексу (002), другий і третій максимуми відповідно зміщені вправо відносно рефлексів (100) та (110). Отже, і в даному випадку кристалічна складова вугілля являє собою суміш графітоподібних кристалітів та випадково орієнтованих графенових шарів. Можна зауважити збільшення міжшарової відстані та деяке зменшення розміру нанокристалітів, що вказує на послаблення взаємодії між шарами (табл. 3.2). Водночас, розмір двохвимірних шарів виявляє тенденцію до збільшення [125].

Деякі особливості спостерігаються на дифракційному спектрі вуглецевого матеріалу АВС, отриманого карбонізацією листків кукурудзи (рис. 3.2 в). Зокрема, в ділянці малих кутів розсіяння з'являється дифузний максимум,

положення якого відповідає міжплощинній відстані  $d \approx 2d_{002} = 0,72$  нм. Можна припустити, що поява даного максимуму вказує на формування в аморфній фазі кластерів відповідного розміру.

Для вуглецевого матеріалу АВК, отриманого карбонізацією качанів кукурудзи, на дифракційній кривій спостерігається суттєве розширення та зміщення основного максимуму. Міжшарова відстань в графітоподібних кристалітах збільшується до значення  $d_{002} \approx 0,388$  нм, а їх розмір зменшується до  $L_{002} \approx 0,8$  нм.

Таблиця 3.2

*Структурні параметри вуглецевих матеріалів*

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

*(Індекси (002) та (100) відносяться відповідно до графітових та графенових наночастинок, d – міжплощинна відстань, L – розмір кристалітів, n- кількість паралельних шарів в графітових кристалітах, X – внесок графітових (графенових) частинок в кристалічну складову матеріалу).*

Таким чином, на підставі аналізу рентгеноструктурних даних досліджувані матеріали характеризуються мікронеоднорідною будовою, що 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 [125].

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.

### **3.2. Дослідження структури активованого вугілля методом малокутового розсіяння рентгенівських променів**

Криві інтенсивності МРРП  $I(s)$  досліджуваних зразків після введення колімаційної поправки на висоту приймальної щілини детектора, тобто переходу від щілинної до точкової колімації, показано на рис. 3.3. 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 [126]:

$$I(s) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3}s^2 R_g^2\right) \quad (3.3)$$

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

$$\ln I(s) = \ln I(0) - \frac{1}{3}s^2 R_g^2 \quad (3.4)$$

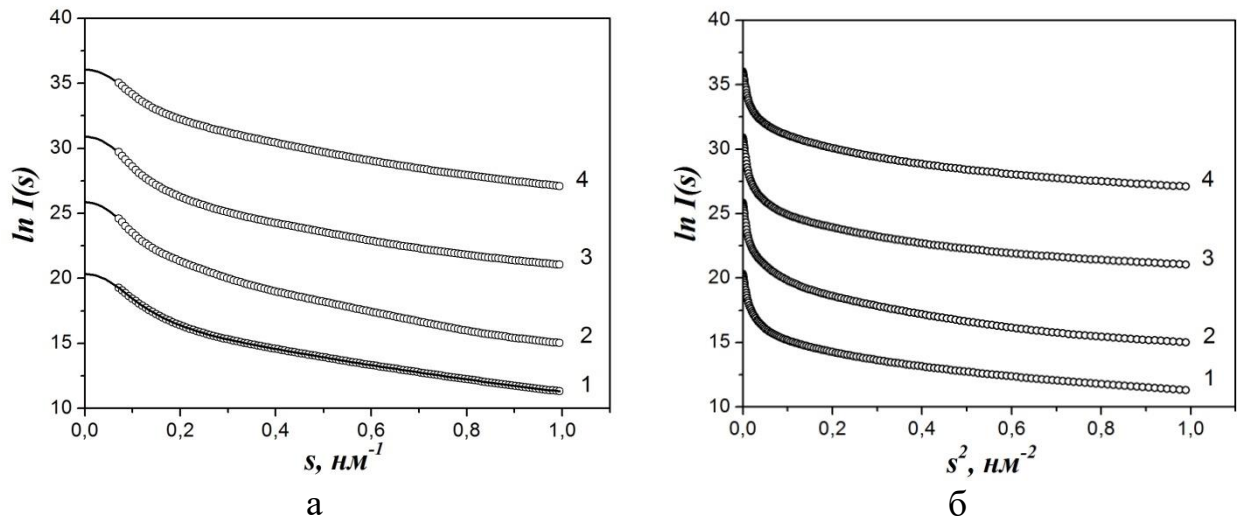


Рис. 3.3. Спектри МРРП, побудовані в координатах  $\ln I(s) = f(s)$  (а) та

$$\ln I(s) = f(s^2) \text{ (б),}$$

1 - АВЖ, 2 - АВК, 3 - АВЛ, 4 - АВС

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

Для монодисперсних систем залежність (3.4), 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.

Для порівняльного аналізу кривих інтенсивності розсіяння їх зручно представити в координатах  $s^2 I(s) = f(s)$  (Рис. 3.4).

Як видно, криві мають асиметричну форму, що свідчить про наявність в зразку пор різного розміру. Зокрема, вугілля АВС характеризується найбільшою інтенсивністю розсіяння як в ділянці малих ( $s < 0,2 \text{ nm}^{-1}$ ), так і більших ( $s > 0,2 \text{ nm}^{-1}$ ) кутів розсіяння. Враховуючи, що інтенсивність розсіяння є пропорційною до концентрації пор, вугілля АВС відзначається найвищим ступенем пористості. Для вугілля АВЖ спостерігаємо зниження інтенсивності розсіяння на малих кутах ( $s < 0,2 \text{ nm}^{-1}$ ) порівняно з вугіллями АВЛ та АВК, однак в діапазоні ( $s > 0,2 \text{ nm}^{-1}$ ) маємо зворотну картину. Таким чином, вугілля АВЖ

характеризується збільшенням частки пор малого розміру порівняно з вугіллям АВЛ та АВК.

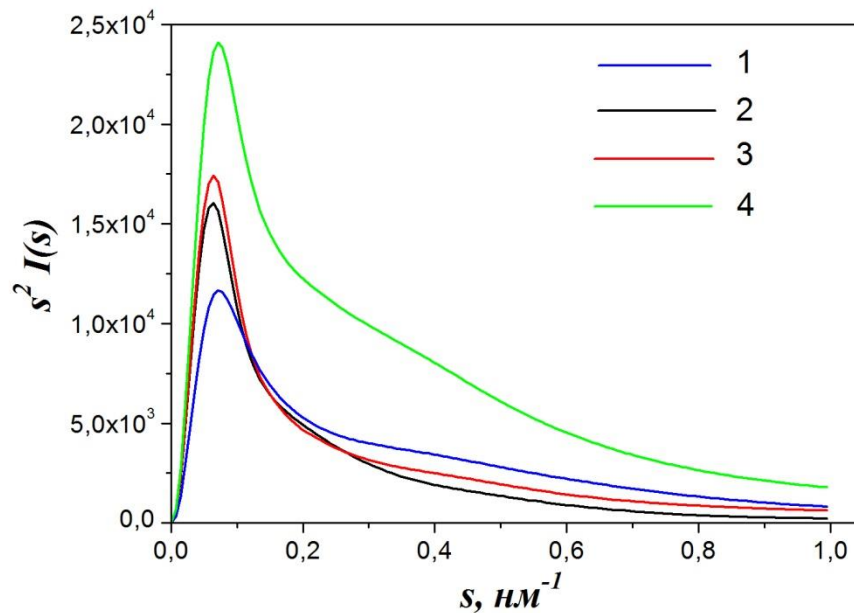


Рис. 3.4. Криві інтенсивності зразків АВ, побудовані в координатах

$$s^2 I(s) = f(s).$$

1 - АВЖ, 2 - АВК, 3 - АВЛ, 4 - АВС.

Відомо, що інтенсивність розсіяння полідисперсною системою частинок (пор) безпосередньо пов'язана з об'ємною функцією розподілу їх розмірів [127]:

$$I(s) = \int_0^{R_{\max}} i_o(sr) m^2(r) D_v(r) dr, \quad (3.5)$$

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.

Для визначення функції  $D_v(r)$  з інтегрального рівняння (3.5) використовують метод непрямого Фур'є – перетворення. Даний метод було реалізовано в пакеті прикладних програм обробки даних малокутового

розсіяння 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 інтенсивності розсіяння, розрахованої за формулою (3.5), від експериментальної інтенсивності розсіяння. Зокрема, на рис. 3.3 а суцільними лініями зображені модельні криві інтенсивності, які співпадають з експериментальними кривими у всьому кутовому інтервалі. Крім того, програма GNOM дозволяє екстраполювати  $I(s)$  до  $s=0$  і відповідно визначити інваріанти розсіяння:  $R_g$  - радіус інерції та  $I(0)$  - повну довжину розсіяння.

Розраховані функції розподілу пор досліджуваних видів АВ за розмірами зображені на рис. 3.5. Зокрема, для вугілля АВС спостерігається чітко виражений максимум при  $r = 4,7$  нм.

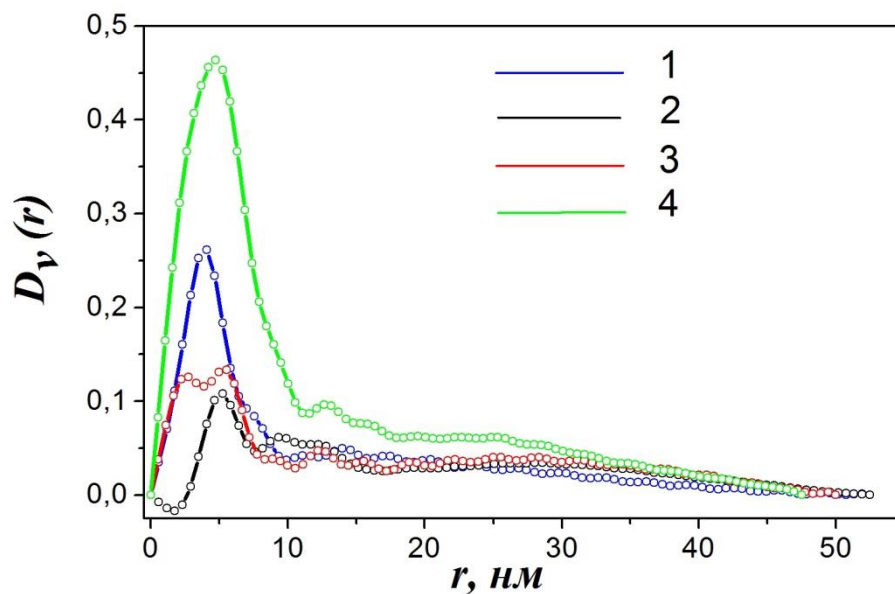


Рис. 3.5. Функції розподілу пор за розмірами  
1 - АВЖ, 2 - АВК, 3 - АВЛ, 4 - АВС.

Отриманий результат свідчить, що основний внесок у формування пористої структури зразка вносять мезопори з радіусом 4,7 нм. Окрім того,

спостерігається широкий максимум в інтервалі  $r = 10 \div 50$  нм, що вказує на присутність в зразку пор заданих радіусів. Слід відзначити, що вугілля АВС характеризується найбільшим амплітудним значенням функції  $D_v(r)$ . З рівняння (3.5) 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  $10 \div 50$  нм. Однак, амплітуда функції  $D_v(r)$  вугілля АВЖ суттєво зменшується порівняно з АВС, що вказує на зменшення концентрації мезопор найменших радіусів.

Як видно з рис. 3.5, функції розподілу пор для вугілля АВЛ та АВК суттєво відрізняються від попередніх. Зокрема, розподіл пор АВЛ виявляє двомодальний характер - спостерігається розширення та розщеплення основного максимуму на підмаксимуми з  $r = 2,5$  нм та  $r = 5,7$  нм. Окрім того, знижується амплітуда функції  $D_v(r)$ , в той же час в діапазоні радіусів  $10 \div 50$  нм розподіл не зазнає суттєвих змін у порівнянні з АВЖ. Таким чином, можна стверджувати про збільшення внеску мезопор радіусами  $10 \div 50$  нм у формування пористої будови даного матеріалу. У вугіллі АВК спостерігаємо більш розмитий розподіл розмірів пор з максимумами  $r = 5,2$  нм,  $r = 9,4$  нм,  $r = 12,3$  нм та  $r = 30,0$  нм. Можна стверджувати, що пористий об'єм даного зразку формується в основному порами більших розмірів порівняно з попередніми зразками.

Ще однією важливою характеристикою пористої структури, що визначає адсорбційні властивості АВ, є питома площа поверхні та об'єм пор [128,129]. Для їх розрахунку розглянемо асимптотичну поведінку інтенсивності розсіяння, оскільки для  $s \rightarrow \infty$  виконується співвідношення, відоме як закон Порода [130]:



$$I(s) = I_\rho + \frac{K_p}{s^4}, \quad (3.6)$$

де  $I_\rho$  – постійна величина, яка характеризує внесок атомного розсіяння в інтенсивність малокутового розсіяння, а константа Порода  $K_p$  є пропорційною до повної площі поверхні пор [130]. Розрахунок параметрів  $I_\rho$  та  $K_p$  виконується шляхом побудови графіків залежностей  $s^4 I(s) = f(s^4)$ , що показано на рис. 3.6. Тоді, виділивши на графіках лінійні ділянки при  $s \rightarrow \infty$ , параметри  $I_\rho$  та  $K_p$  можна визначити методом найменших квадратів.

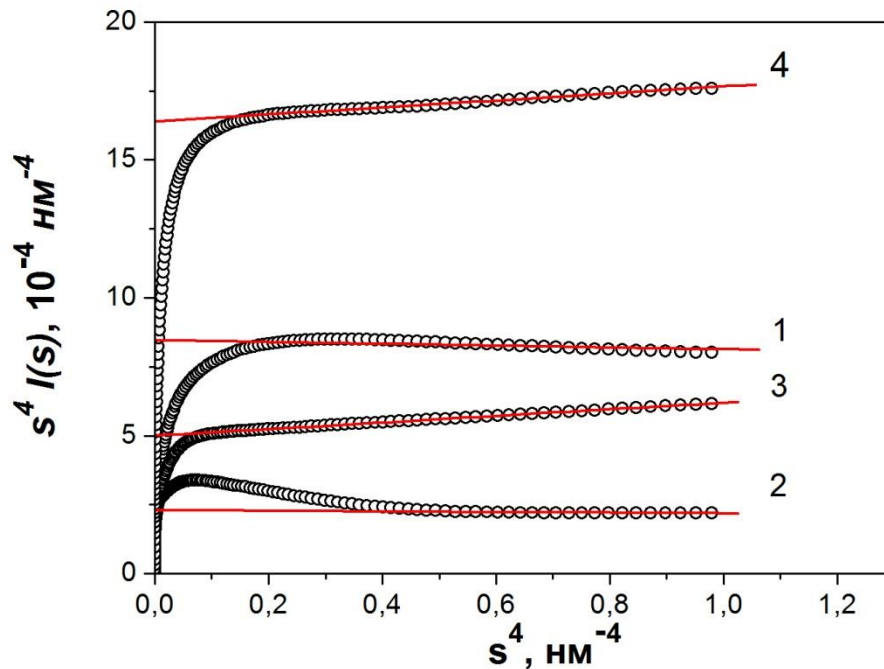


Рис.3.6. Криві МРПІ, побудовані в координатах  $s^4 I(s) = f(s^4)$

1 - АВЖ, 2 - АВК, 3 - АВЛ, 4 - АВС.

Визначивши константу Порода, можна розрахувати інваріант Порода:

$$Q_p = \int_0^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}}, \quad (3.7)$$

де  $s_{\max}$  - максимальне значення хвильового вектора.

Питому площу поверхні пор обчислюють за формулою:

$$\frac{S}{m} = \pi w \frac{K_p}{\rho_m Q_p}, \quad (3.8)$$

де  $w = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_x}$  - об'ємна частка пор,  $\rho_m$  - реальна густина,  $\rho_x$  - структурна густина ( $\rho_x \approx 1,9 \text{ g / sm}^3$ ).

Як видно з графіків на рис.3.6, вугілля АВС характеризується найбільшим значенням константи Порода  $K_p$ , а, отже, і найбільшою площею пор. Враховуючи домінуючий внесок мезопор у площу поверхні, отриманий результат добре узгоджується з даними функції розподілу пор. Слід зауважити, що і для інших видів вугілля спостерігається вказане узгодження. Результати обчислень параметрів пористої структури зразків наведено в табл. 3.3 [125].

Таблиця 3.3

*Параметри пористої структури вуглецевих матеріалів*

Зразок	$w$	$\rho_m$ , г/см <sup>3</sup>	$V_p$ , г/см <sup>3</sup>	$S/m$ , м <sup>2</sup> /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

( $w$  - частка поруватого об'єму,  $\rho_m$  - реальна густина зразків,  $V_p$  - питомий об'єм,

$\frac{S}{m}$  - питома площа поверхні пор,  $r_p$  - радіус мезопор,  $R_g$  - радіус інерції,

$I(0)$  - повна довжина розсіяння).

## ВИСНОВКИ ІІІ РОЗДІЛУ

1. Аналіз рентгеноструктурних даних показав аморфну структуру усіх видів досліджуваного АВ, оскільки на усіх дифрактограмах спостерігаються широкі дифузні максимуми, близькі за положенням до рефлексів полікристалічного графіту. Домінуючий внесок (від 75 до 82 % в залежності від виду АВ) у кристалоподібну складову структури вносять тривимірні графітоподібні кристаліти. Отже, усі досліджувані матеріали характеризуються мікронеоднорідною будовою, що проявляється у формуванні графітоподібних та графенових нанокристалів, розподілених в аморфній фазі.

2. Розподіл пор у досліджуваному АВ розраховано на основі спектрів МРРП. Показано, що вугілля АВС, АВК та АВЖ характеризується наявністю чіткого максимуму при  $r = 4,7$  нм,  $r = 5,2$  нм та  $r = 3,8$  нм відповідно. Розподіл пор АВЛ виявляє двомодальний характер – спостерігається розширення та розщеплення основного максимуму на підмаксимуми з  $r = 2,5$  нм та  $r = 5,4$  нм.

3. Для розрахунку питомої площі поверхні досліджуваного АВ використано асимптотичну поведінку інтенсивності МРРП, яка описується законом Порода. Встановлено, що вугілля АВС характеризується питомою площею у  $617 \text{ м}^2/\text{г}$ , АВЛ –  $409 \text{ м}^2/\text{г}$ , АВЖ –  $342 \text{ м}^2/\text{г}$  і АВК –  $165 \text{ м}^2/\text{г}$ .

## РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПОРИСТОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

### 4.1. Дослідження впливу ультразвукового модифікування на зольність та водневий показник активованого вугілля

Під дією інтенсивних стискувань і розширень, викликаних УЗ, твердий матеріал піддається деформації. Цей механізм відомий як ректифікаційна дифузія і використовується в акустичній сушці і обезводненні, а також в інших процесах, де відбувається міграція вологи. Щільні матеріали зазвичай руйнуються під акустичним тиском. Мікроскопічні канали створюються в напрямках нормалі до поширення хвилі протягом розрідження або паралельно поширенню хвилі в період стиснення.

Провівши УЗ опромінення у докавітаційному режимі суспензій із вмістом вугільного матеріалу 10 мас.%, 20 мас.% і 30 мас.% при різних енергіях впливу [131], 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 більш ефективно процес подрібнення мав би проявлятися при виникненні кавітації. У це явище входить утворення, розширення і руйнування бульбашок або пустот в рідині під дією флуктуації тиску [132]. Наслідком кавітації є також нагрівання. При УЗ-обробленні в зразку створюються умови автоклавування (тобто висока температура і тиск) на мікроскопічному рівні. В даний час немає єдиної думки щодо фізичного пояснення фази руйнування кавітаційних бульбашок. Вважають, що відбувається дуже швидке "місцеве перегрівання", а стиснення газу і пари в бульбашках є адіабатичним процесом. Тому безпосередньо перед руйнуванням бульбашок температура і тиск в них можуть досягати значень порядку відповідно 4000 – 5000 К і 0,2 – 0,5 МПа [132]. Короткий час перегрівання (< 10 мкс) свідчить про екстремально високу швидкість

нагрівання і охолодження (порядку  $10^{10}$  К/с). Встановлено, як і передбачалося, ефективно подрібнення частинок АВ при УЗ впливі у кавітаційному режимі. 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. Такий розподіл частинок за розмірами дозволяє зробити висновок про те, що частинки АВ під дією УЗ впливу розколюються на близькі за розмірами частини, тому основну масу після модифікації становлять частинки майже вдвічі менші за вихідні.

З другого боку, УЗ вплив супроводжується появою продуктів сонохімічних реакцій, причому утворені вільні радикали та пероксид водню спричиняють окислювальну дію на модифіковану поверхню [133]. Водночас УЗ вплив видаляє з води деякі окисники [134]. Отже, повинен змінюватися і склад хімічних поверхневих груп АВ, особливо кисневмісних, який не лише визначає гідрофільність поверхні, але і впливає на питому ємність та внутрішній опір АВ під час використання його як активного матеріалу електродів СК [135, 136].

Якщо сонохімічна дія кавітації не викликає сумнівів, то хімічні перетворення у докавітаційному режимі відбуваються за іншим механізмом [136]. Згідно з сучасними уявленнями, на межі поділу фаз (рідкої і твердої або рідкої і газоподібної) існують поверхневі заряди, з яких формується ПЕШ. Воду та вугілля у ній можна розглядати як суспензію. При УЗ обробленні відбувається відносний рух фаз суспензії, що підтверджується експериментами. Внаслідок неоднакової густини водного середовища і частинок АВ під впливом УЗ відбувається тангенціальний зсув рідини на межі розділу фаз. Величина цього зміщення пов'язана з тривалістю імпульсу УЗ, який залежить від частоти і амплітуди УЗ-поля. Швидкість зміщення зростає при збільшенні частоти УЗ. Однак навіть в низькочастотних полях (20-50 кГц) вона перевищує рухливість заряджених частинок в розчині. Тому створюються умови, коли через тривалість релаксаційних процесів відбувається локальне накопичення зарядів

одного знаку, тобто поляризація ПЕШ на межі розділу частинка вугілля – водне середовище. Таким чином, рух фаз внаслідок механічної дії при УЗ-обробленні обумовлює появу високих локальних електричних напруг в рідкій фазі. Електричний розряд, викликаний високою різницею потенціалів, є джерелом хімічних процесів. Оскільки водне середовище володіє провідністю, відбувається протікання через розчин електричного струму  $i$ , відповідно, електрохімічні реакції. Особливість УЗ-обробки – поява електрохімічних процесів при відсутності електродів у звичайному розумінні (тобто без використання металевих електродів). Роль електродів виконують області розчину з підвищеною концентрацією зарядів одного знаку, утворені при поляризації ПЕШ. Заряди з таких областей стікають через провідний розчин, викликаючи процеси електролізу при досягненні потенціалу розкладання води.

Хімічні зміни у воді при докавітаційному режимі УЗ опромінення є наступними. У ній з'являються активні радикали та інші продукти розкладання молекул. Насичення розчину киснем в газовій фазі, окрім радикалів  $HO^*$ , ініціює утворення пероксидних радикалів; потім відбувається рекомбінація радикалів на поверхні розділу або в об'ємі розчину до пероксиду водню [137]. Вивчення сонохімії водних розчинів підтверджує вказані можливі області для хімічних реакцій при УЗ опроміненні [138].

Вплив утворених при УЗ опроміненні окисників на АВ буде проявлятися, в першу чергу, у зміні хімічного складу поверхні та поверхневих груп. Хімічні реакції будуть проходити як з водорозчинними, так і з нерозчинними складовими АВ, а це спричинятиме зміну рН та зольності досліджуваних матеріалів. Вміст золи є важливим параметром, який впливає на характеристики матеріалу, адже великий вміст золи значно зменшує доступність пор для руху іонів, гідрофільність матеріалу і його електричну провідність.

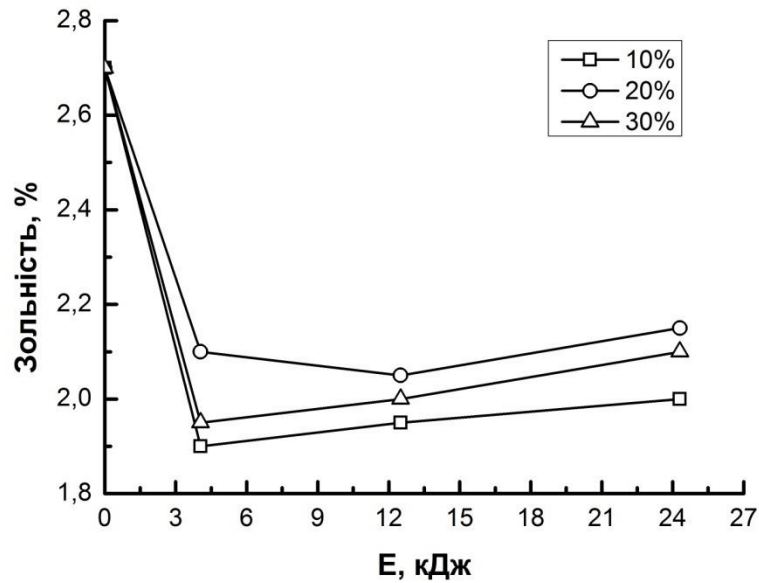
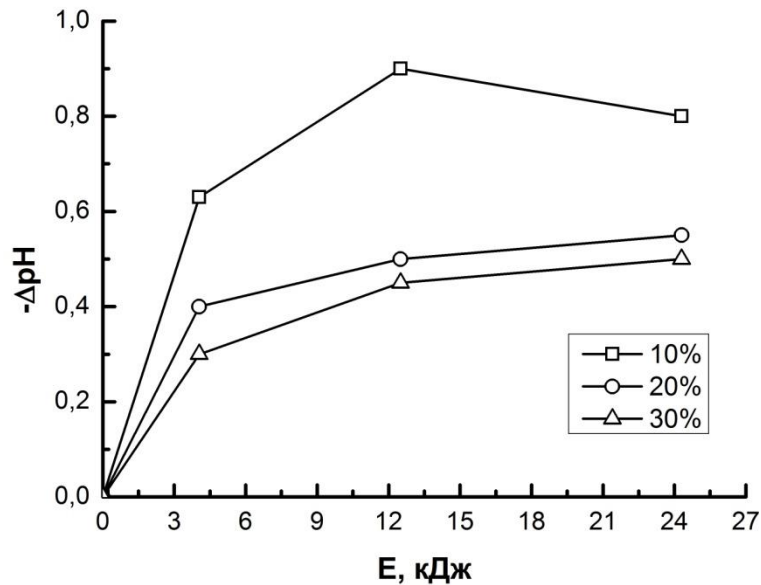


Рис. 4.1. Залежність зольності вугілля від енергії УЗ опромінення

На рис. 4.1 показано вміст золи в модельному АВ з рослинної сировини, яким було АВ марки БАУ-А, у залежності від режимів опромінення.

Як бачимо, вихідний матеріал містив достатньо велику кількість золи, але внаслідок опромінення УЗ її вміст зменшувався. Найсуттєвіше зменшення вмісту золи порівняно із вихідним матеріалом спостерігається при 10% розчині суспензії, однак й інші режими сприяють достатньому хорошему скороченню зольності зразків.

Вплив на водорозчинну складову поверхні АВ був встановлений при вимірюванні водневого показника вугілля шляхом визначення рН водної витяжки. рН вихідного необробленого вугілля становив 9,286, що говорить про те, що дане АВ має основні властивості поверхні. Після УЗ опромінення все вугілля окиснилося – найбільше зменшився рН АВ при 10% вмісті у суспензії – до 8,29 (рис. 4.2).



*Рис. 4.2. Зменшення рН вугілля після УЗ опромінення у дозаметричному режимі відносно рН вихідного вугілля*

Це означає, що іони-окисники, утворені при УЗ опроміненні, провзаємодіяли як з нерозчинними, так і з розчинними складовими поверхні досліджуваних матеріалів, зменшивши і зольність, і рН. Отже, вищевказана поведінка АВ повинна мати відображення у зміні гідрофільних та гідрофобних властивостей поверхні.

#### **4.2. Дослідження гідрофільних та гідрофобних властивостей активованого вугілля до та після ультразвукового модифікування**

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 [139,140]. Передбачається, що адсорбція води на вуглецевих матеріалах протікає за кластерним механізмом за рахунок утворення водневих зв'язків з



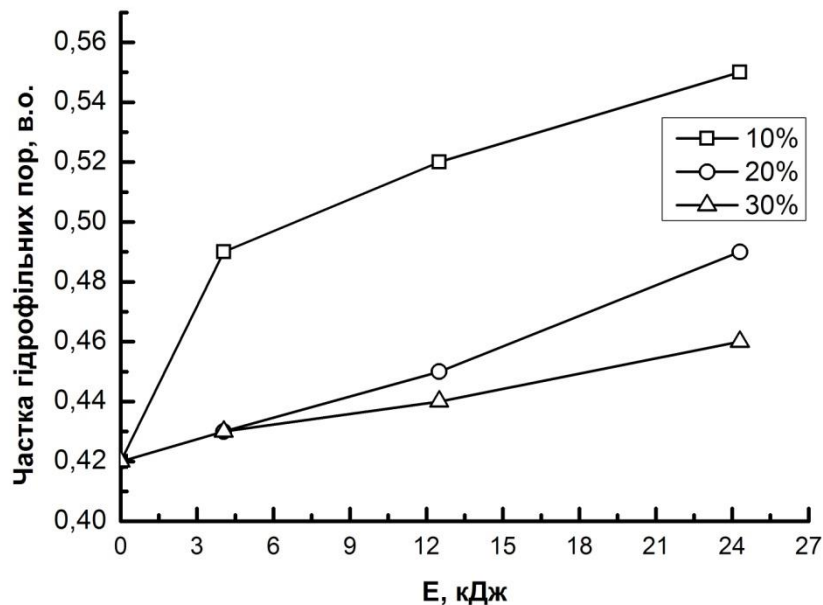
кисневмісними поверхневими сполуками. Кожна адсорбована молекула води є вторинним адсорбційним центром, здатним утворювати водневі зв'язки з іншими молекулами води. Зростання цих кластерів, а потім їх злиття приводить до утворення моношару води на поверхні стінок мікропор. Вважається, що для молекул води, адсорбованих вторинними центрами, енергетично вигідніший перехід до незаповненої водою поверхні мікропор, тобто пошарове заповнення водою поверхні мікропор відбувається після утворення на їх стінках моношару. Ця принципова відмінність в моделях адсорбції пари неполярних рідин і води на вуглецевій поверхні зумовлена практичною відсутністю в останньому випадку дисперсійних взаємодій.

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.

Визначення кількості гідрофільних пор є важливою складовою при дослідженні впливу УЗ опромінення на властивості АВ, оскільки чим більше їх буде, тим ефективніше адсорбуватимуться водні розчини чи електроліти. На рис. 4.3 показано залежність частки гідрофільних пор порівняно з вільним об'ємом досліджуваних вуглецевих матеріалів. З наведених залежностей видно, що збільшенню кількості гідрофільних пор найкраще сприяє оброблення 10% суспензії. Графічна залежність також дозволяє зробити висновок, що тривалість УЗ впливу є суттєвим параметром, оскільки незалежно від концентрації суспензії спостерігається підвищення частки гідрофільних пор.

Аналогічне дослідження зміни гідрофільних та гідрофобних властивостей синтезованого АВ проведено і у кавітаційному режимі. При опроміненні у докавітаційному режимі АВ марки БАУ-А гідрофільність поверхні зросла на 10 %, а у кавітаційному – на 46 % у порівнянні з гідрофільністю поверхні вихідного АВ, яка становила 42 %. Тому для усіх

подальших експериментів із синтезованим АВ було використано кавітаційний режим УЗ опромінення.



*Рис. 4.3. Залежність частки гідрофільних пор від УЗ опромінення у докавітаційному режимі*

У роботах, присвячених застосуванню адсорбентів у цукровій промисловості, зазначено, що вугілля марки Norit є одним з кращих серед основних вуглецевих адсорбентів, що застосовуються у ній. Крім того, вугілля цієї марки широко застосовується і для інших цілей, зокрема для виготовлення електродів СК. Тому порівняння гідрофільних властивостей отриманого вугілля з різної сировини здійснювали з деревним вугіллям марки БАУ-А та вугіллям марок NoritDLC30 Supra і NoritDLC30 Super.

У табл. 4.1 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.

Отже, для усіх видів вугілля УЗ опромінення у кавітаційному режимі сприяє зростанню гідрофільності.

Таблиця 4.1

*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
NoritDLC30 Supra	80	89	50	67	63	76	37	23
NoritDLC30 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	-

#### **4.3. Дослідження впливу ультразвукового модифікування на склад та кількість поверхневих груп нанопористого активованого вугілля**

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. Зміна сумарного вмісту таких груп наведена у табл. 4.2.

З аналізу табл. 4.2 видно, що найбільших змін зазнає вміст фенольних кисневмісних поверхневих груп, що, імовірно, є визначальною причиною зростання гідрофільності поверхні АВ, а також має вплив на збільшення сорбційної здатності та питомої ємності АВ у конденсаторах ПЕШ.

Таблиця 4.2

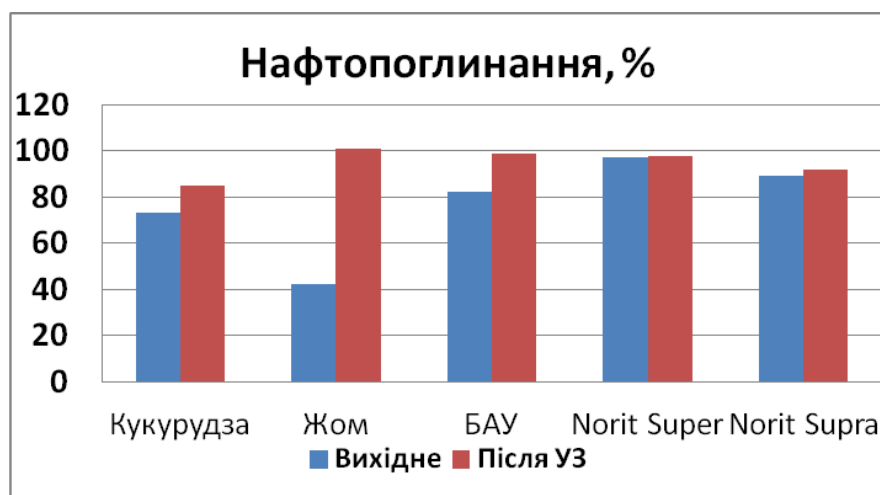
## Склад поверхневих кисневмісних груп у АВ

Активоване вугілля	Поверхневі групи, ммоль/г		
	Карбоксильні	Лактонні	Фенольні
Вихідне	0,48	0,2	0,68
Після УЗ впливу 1 хв	0,46	0,18	0,62
Після УЗ впливу 3 хв	0,44	0,16	0,6
Після УЗ впливу 10 хв	0,48	0,16	0,48

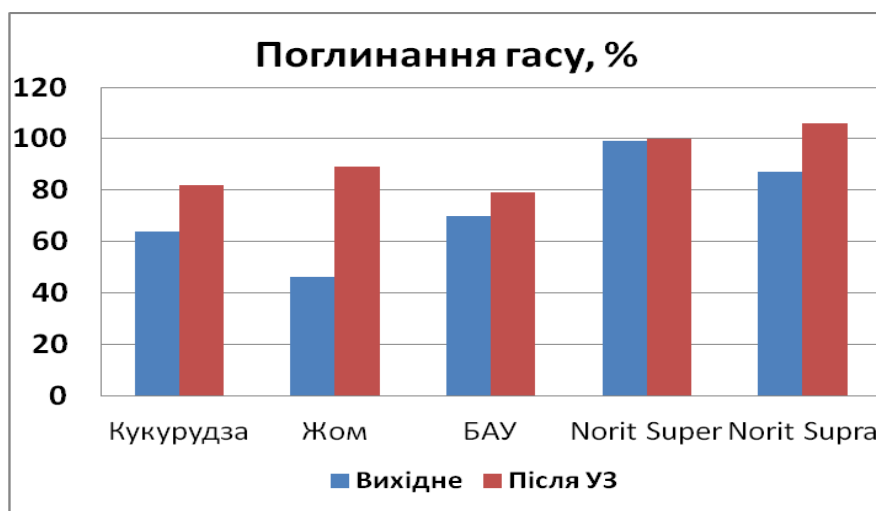
#### 4.4. Дослідження сорбції нанопористим активованим вугіллям нафтопродуктів

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 [141]:

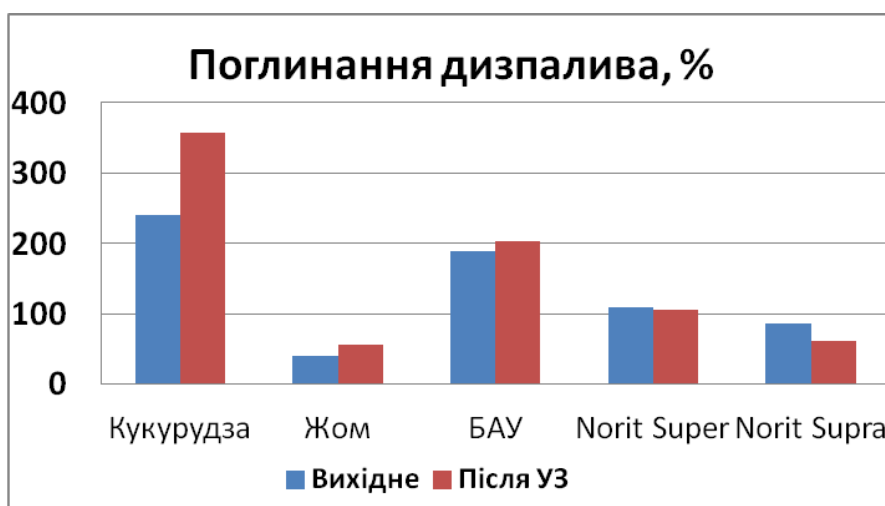
$$\alpha = \frac{m_{\text{погл.}}}{m_{\text{вуг.}}} * 100\% \quad (4.1)$$



а)



б)



в)

*Рис. 4.4. Нафтопоглинання вихідного та модифікованого УЗ АВ*

З рис. 4.4 видно, що сорбційна здатність до нафтопродуктів після УЗ впливу впродовж 10 хв на усі види АВ з рослинної сировини зростає, чого не можна сказати про вугілля марки Norit, яке синтезоване з полімерних смол.

Сорбційна здатність, однак, залежить як від об'єму пор, так і від величини питомої площі поверхні. Наприклад, найпоширенішим методом визначення питомої поверхні адсорбентів є метод низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту чи інертних газів. Однак він не лише трудозатратний і довготривалий, але і вимагає складного апаратурного забезпечення [142].

#### 4.5. Метод оцінки питомої площі поверхні активованого вугілля за адсорбцією метиленового синього

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 якості адсорбентів найчастіше використовують барвники, які мають інтенсивні смуги поглинання в ультрафіолетовій і видимій областях спектра. Величину адсорбції визначають за допомогою спектрофотометричного вимірювання зміни концентрації барвника в розчині при досягненні адсорбційної рівноваги. Однак однозначна інтерпретація отриманих результатів в деяких випадках буває ускладнена, оскільки величина адсорбції барвника на твердій поверхні залежить як від величини цієї поверхні, так і від її хімічного складу – природи і вмісту поверхневих функціональних груп. Розділити ці чинники найчастіше неможливо [143-146].

В даній роботі проведено ряд експериментів з визначення адсорбційних властивостей різних типів вуглецевих матеріалів за допомогою адсорбції МС та здійснено оцінку питомої площі поверхні з урахуванням гідрофільних властивостей цих матеріалів [145].

Величину адсорбції МС 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. Величина адсорбції розраховувалася за формулою [147]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \% \quad (4.2)$$

де  $q_e$  – кількість адсорбату на вугіллі при рівновазі, в одиницях мг/г;

$C_0$  - початкова концентрація вихідного розчину мг/л;

$C_e$  - залишкова концентрація рівноважного розчину мг/л;

$V$  – об'єм водного розчину, л;

$m$  - кількість вуглецю, який було використано, мг.

На основі отриманих величин адсорбції були побудовані залежності  $q_e(C_e)$ , тобто ізотерми адсорбції, які наведено на рис. 4.5 та рис. 4.6.

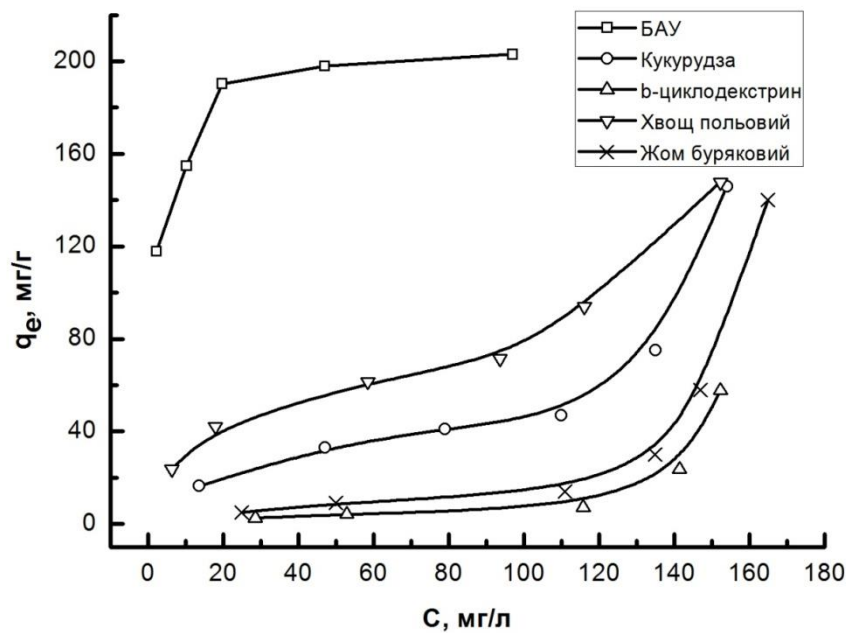
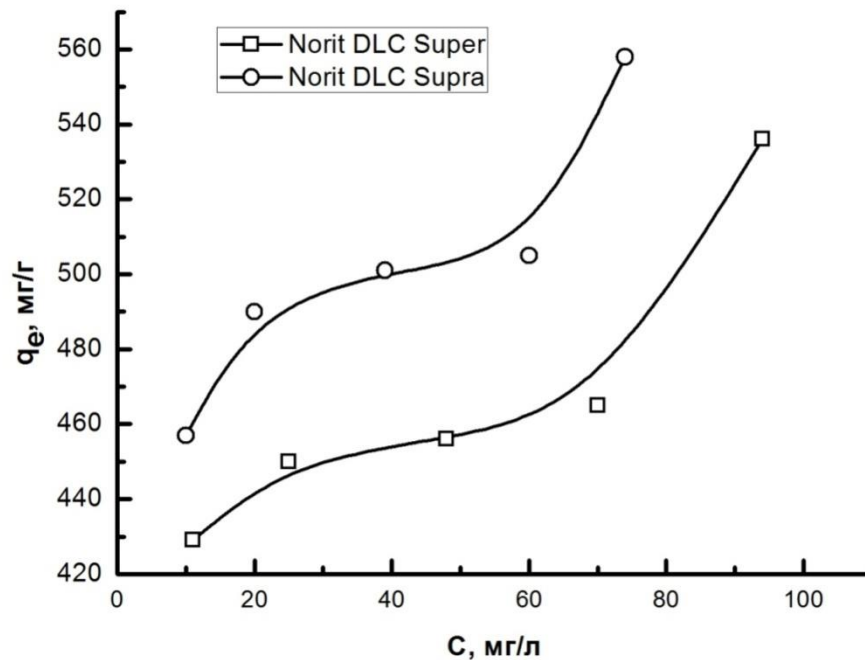


Рис. 4.5. Ізотерми адсорбції метиленового синього активованим вугіллям, отриманим на основі різної вихідної сировини

Проведене дослідження адсорбції промисловим високопористим активованим вугіллям марок Norit DLC 30 Super і Norit DLC 30 Supra показало, що ізотерми адсорбції метиленового синього для цих видів вугілля є аналогічними за формою до ізотерм адсорбції вугілля з рослинної сировини, але за рахунок великої пористості величина адсорбції є суттєво більшою.

Ізотерми адсорбції мають велике значення для опису того, як адсорбати будуть взаємодіяти з вуглецем і мають вагомe значення щодо оптимізації використання вуглецю як адсорбента. Таким чином, кореляція рівноважних даних записується або теоретичним або емпіричним рівнянням і має важливе

значення для інтерпретації та прогнозування даних адсорбції. Аналізуючи рис. 4.5 та рис. 4.6, можна сказати, що усі ізотерми належать до II типу ізотерм адсорбції, а ізотерма адсорбції вугілля БАУ-А на рис. 4.5 за формою є близькою до початкової ділянки цих ізотерм. Це дозволяє використати для аналізу усіх ізотерм модель Ленгмюра.



*Рис. 4.6. Ізотерми адсорбції метиленового синього активованим вугіллям марок Norit DLC30 Super і Norit DLC30 Supra*

Рівняння Ленгмюра часто застосовують для опису експериментальних ізотерм адсорбції у формі [147]:

$$q_e = q_m \frac{K_L(C_e / C_0)}{1 + K_L(C_e / C_0)}, \quad (4.3)$$

де  $q_e$  – величина адсорбції,

$q_m$  – максимальна величина адсорбції,

$C_e$  – рівноважна концентрація,

$C_0$  – стандартна концентрація,



$K_L$  – стала рівноваги процесу взаємодії адсорбата з адсорбентом (стала Ленгмюра).

Для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції зручно використовувати лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{C_0}{C_e}. \quad (4.4)$$

Побудувавши ізотерми адсорбції в координатах  $1/q_e=f(1/C)$ , одержимо пряму лінію, яка відтинає на осі ординат відрізок, який дорівнює  $1/q_m$ . За значенням  $q_m$  можна розрахувати площу питомої поверхні адсорбенту за формулою:

$$S = \frac{\omega \cdot q_e N_A}{M}, \quad (4.5)$$

де  $\omega$  – площа на поверхні вуглецевого матеріалу, яку займає одна молекула метиленового синього ( $\text{нм}^2$ ),

$q_m$  – гранична кількість поглинутого барвника (мг/г),

$N_A$  – число Авогадро,

$M$  – молярна маса метиленового синього (319,85 г/моль).

Граничну кількість поглинутого барвника  $q_m$  пористою структурою вугілля можна визначити з аналізу лінійної апроксимації ізотерм адсорбції, але питання площі, яку займає одна молекула метиленового синього на поверхні матеріалу, є неоднозначним. У табл. 4.3 наведено площі молекули метиленового синього, які бралися для аналізу поверхні вуглецевих матеріалів.

З табл. 4.3 видно, що площі відрізняються майже у три рази. 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 МС, орієнтацію її на поверхні, а також кулонівське відштовхування між молекулами МС.

Таблиця 4.3

*Площа, яку займає молекула метиленового синього на поверхні вугілля*

Літературне посилання	[148]	[144]	[145]	[143]	[149]
Площа, нм <sup>2</sup>	0,69	1,06	1,3	1,44	1,97

Виходячи з цього значення, було розраховано питомі площі поверхні різних видів вугілля, отриманих у лабораторії, а також вугілля БАУ-А до та після УЗ опромінення впродовж 10 хв (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

*Результати розрахунків питомої площі поверхні різних адсорбентів*

Вид активованого вугілля	Гідро-фільність, %	Гранична кількість поглинання $q_m$ , мг/г	Площа поверхні S за формулою (4.5), м <sup>2</sup> /г	Площа поверхні S з урахуванням гідрофільності, м <sup>2</sup> /г	Площа поверхні S за БЕТ, м <sup>2</sup> /г
АВК+АВЛ	48	58,1	112	233	235
Вугілля з $\beta$ -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

Як видно з табл. 4.4, 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. Відхилення величини площ як у більшу сторону, так і у меншу можна пов'язати із різним вмістом сумарної кількості поверхневих кисневмісних груп. Цей факт відбивається як на швидкості адсорбції, так і на величині поглинутого барвника, оскільки у водному розчині метиленовий синій має додатній заряд і три основні аміногрупи, які повинні притягуватися кисневмісними поверхневими групами на поверхні АВ [144].

Обидва види вугілля марки Norit, які є мікропористими сорбентами з високорозвиненою поверхнею, показали високу поглинальну здатність щодо МС (рис. 4.6). Результати розрахунків за адсорбцією метиленового синього наведено у табл. 4.5.

Якщо врахувати гідрофільність вугілля марок Norit DLC30 SUPER і Norit DLC30 SUPRA, то отримаємо значення питомих площ, які є близькими до вказаних питомих площ поверхні за БЕТ у документації для цих видів вугілля на сайті виробника. Відхилення можуть бути зумовлені невеликим числом точок для побудови експериментальної ізотерми адсорбції, а також, як зазначалося вище, складом та вмістом поверхневих кисневмісних груп.

Таблиця 4.5

*Результати розрахунків питомої площі поверхні промислових адсорбентів*

Вид активованого вугілля	Гідрофільність, %	Гранична кількість поглинання $q_m$ , мг/г	Площа поверхні $S$ за формулою (4.5), м <sup>2</sup> /г	Площа поверхні $S$ з урахуванням гідрофільності, м <sup>2</sup> /г	Площа поверхні $S$ за БЕТ, м <sup>2</sup> /г
Norit DLC30 SUPER	69	469,5	901	1306	1600
Norit DLC30 SUPRA	63	689,7	1324	2101	1900

## ВИСНОВКИ IV РОЗДІЛУ

1. Для збільшення ефективності технологічних процесів важливим завданням є зменшення енергоспоживання при однаковому кінцевому ефекті. Ефективність кавітаційного УЗ опромінення для подрібнення дрібнодисперсних матеріалів є доведеним фактом. УЗ опромінення АВ у докавітаційному режимі показало ефективність даного методу для здійснення подрібнення з метою зміни фракційного складу досліджуваного вугілля. Незалежно від обраного режиму опромінення спостерігається зростання дисперсності вуглецевого матеріалу. В залежності від поставленої задачі і враховуючи взаємозв'язок між параметрами опромінення можна досягнути зміни гранулометричного складу деревного АВ у потрібному напрямку.

2. Встановлено, що УЗ опромінення на частоті 22 кГц крім механічної дії спричиняє і хімічну. Утворені під час УЗ опромінення окисники впливають на хімічний склад поверхні та поверхневих груп. Відбувається взаємодія як з водорозчинними, так і з нерозчинними складовими АВ, що відображається на зміні рН та зольності досліджуваного матеріалу. Незалежно від обраного режиму УЗ опромінення спостерігається зменшення зольності та зростання кислотності поверхні обробленого АВ. Оскільки вуглець є неполярною речовиною, то окислення поверхні вуглецевих матеріалів не впливає на адсорбцію неполярних речовин, і, отже, змочуваність ними вугілля. А характер адсорбції полярних речовин істотно залежить від присутності хемосорбованого кисню чи кисневмісних поверхневих груп. З одержаних даних видно, що частка гідрофільних пор залежить від тривалості опромінення, а також процентного вмісту АВ у досліджуваних суспензіях — із його зменшенням відбувається суттєвіше окиснення та зростання гідрофільних властивостей поверхні, а зі збільшенням вмісту вугілля у суспензії — швидше подрібнення АВ і збільшення загального об'єму пор.

3. Показано, що вплив УЗ на величину адсорбції дизпалива є незначним, проте для вугілля АВС проявляється істотне зростання адсорбційних

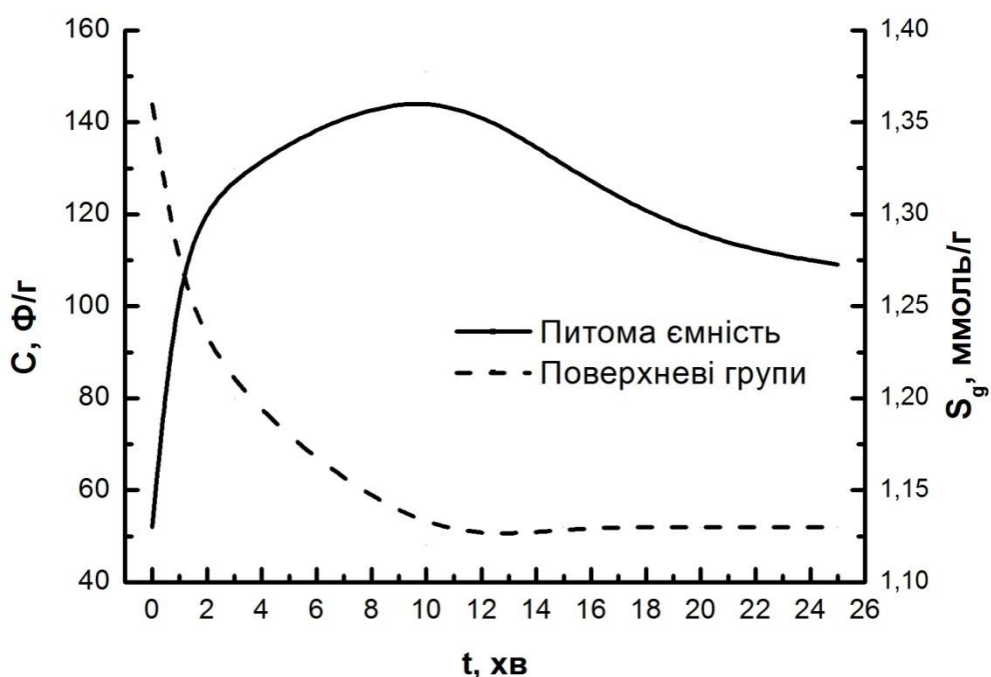
характеристик. Таку неоднозначність отриманих результатів можна пояснити тим, що зміна характеристик внаслідок УЗ обробки вугільних матеріалів залежить від типу вихідної сировини, хімії поверхні матеріалу, складу кисневмісних поверхневих груп та ряду інших структурних властивостей.

4. Встановлено, що ізотерми адсорбції МС з водних розчинів у досліджуваному діапазоні концентрацій для усіх видів АВ, як отриманого в лабораторних умовах, так і промисловим способом, можна описати як ізотерми II типу, що говорить про наявність поряд з мікропорами також мезо- і макропор. Такий тип ізотерм промодельовано моделлю Ленгмюра. На основі результатів моделювання розраховано питомі площі поверхні за величиною граничної кількості поглинутого барвника. Аналіз літературних даних дозволив для АВ використати значення площі, яку займає одна молекула метиленового синього на поверхні матеріалу, у  $1,06 \text{ nm}^2$ . Встановлено, що метод визначення питомої площі поверхні різних видів вугілля за допомогою поглинання МС з водних розчинів досить добре узгоджується з результатами, отриманими за допомогою стандартної методики адсорбції азоту, якщо враховувати гідрофільні властивості поверхні АВ. Цей метод можна пропонувати як простий метод оцінки площі поверхні вуглецевих сорбентів, оскільки він не потребує складного обладнання та є достатньо швидким.

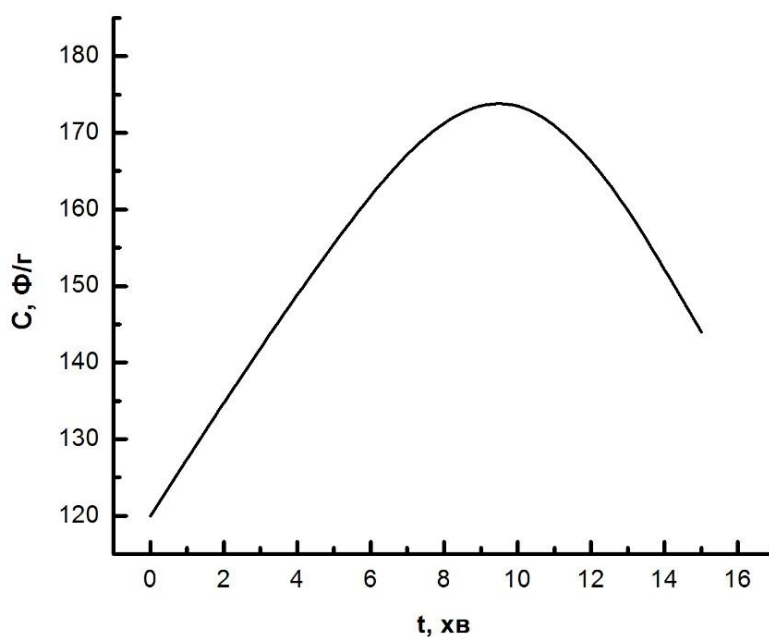
## РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЄМНІСНОГО НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ НА МЕЖІ ВУГІЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОД/ЕЛЕКТРОЛІТ

### 5.1. Хронопотенціографічні дослідження електродів з нанопористого активованого вугілля та визначення їх питомої ємності

Залежність питомої ємності АВ марки БАУ-А від часу УЗ впливу у кавітаційному режимі наведено на рис. 5.1 а. 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 [150]. Проте подальше збільшення часу впливу зменшує питому ємність АВ, у той час як сумарна кількість поверхневих кисневмісних груп практично не змінюється. Аналогічна залежність питомої ємності від часу УЗ впливу спостерігається і для вугілля АВС (рис.5.1. б).



а)



б)

*Рис.5.1. Зміна питомої ємності та сумарної кількості поверхневих груп АВ БАУ-А (а) та питомої ємності АВС (б) від часу УЗ впливу*

Час оптимального УЗ опромінення АВ на основі аналізу результатів, представлених на рис. 5.1, становить 10 хв, тому цей час впливу обрано і для вугілля АВЖ. Для кожного досліджуваного виду АВ отримані значення питомої ємності матеріалу у лужному електроліті показано у табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Питома ємність досліджуваних видів АВ

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

Як видно з табл. 5.1, матеріали електродів СК, виготовлених на основі вугілля після УЗ впливу у кавітаційному режимі, мають питому ємність вищу, ніж у вихідного матеріалу [151].

І така поведінка вимагає проведення додаткового комплексного аналізу для встановлення причини зміни питомої ємності. Таке дослідження проведено для вугілля марки БАУ-А, оскільки воно отримане промисловим способом і тому усі зразки для досліджень є ідентичними.

## 5.2. Аналіз вольтамперограм суперконденсаторів, виготовлених з активованого вугілля до та після ультразвукового модифікування

Першим параметром, який може спричинити зміну питомої ємності, є питома площа поверхні та розподіл пор за розмірами. Параметри пористої структури вихідного АВ БАУ-А до і після УЗ опромінення впродовж 10 хв наведено у табл. 5.2. Як видно з неї, пориста структура не зазнає значних змін при УЗ обробці.

Таблиця 5.2

Параметри пористої структури активованого вугілля

Активоване вугілля	$S_{\text{ВЕТ}},$ $\text{м}^2\text{Г}^{-1}$	$V_{\text{total}},$ $\text{см}^3\text{Г}^{-1}$	$V_{\text{micro}},$ $\text{см}^3\text{Г}^{-1}$	Середній діаметр пор, нм
Вихідне АВ	683	0,449	0,214	2,63
Модифіковане АВ (УЗ 10 хв)	704	0,431	0,226	2,45

Вольтамперограми, одержані у триелектродній дослідній комірці для усіх досліджуваних видів АВ, виявилися ідентичними за формою. Для АВС за швидкості розгортки 10 мВ/с у діапазоні напруг  $-0.9...+0.1$  В вольтамперограма наведена на рис. 5.2, а для вугілля марки БАУ-А до та після УЗ впливу – на рис. 5.3. Як бачимо, на них не проявляються піки, типові для вольтамперограм хімічних джерел струму. Отже, можна стверджувати, що усі



досліджувані матеріали володіють хімічною та електрохімічною стабільністю у області прикладених напруг, а процеси заряджання та розряджання є добре оборотними.

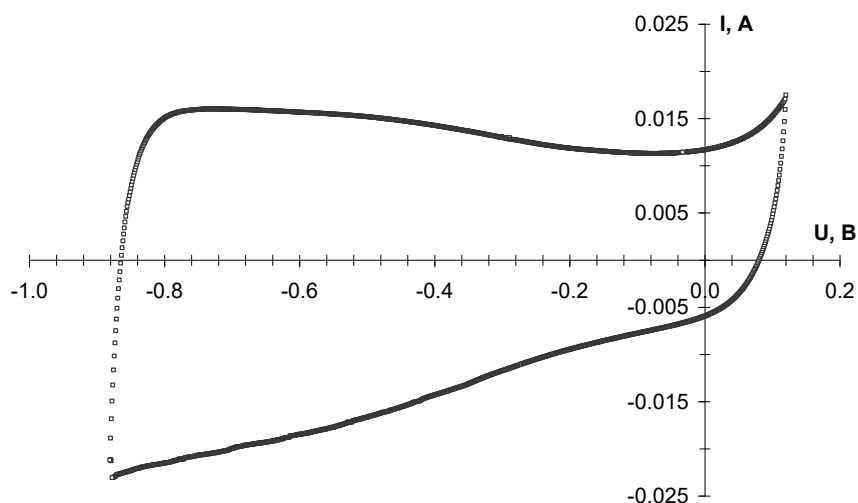


Рис. 5.2. Циклічна вольтамперограма для ABC

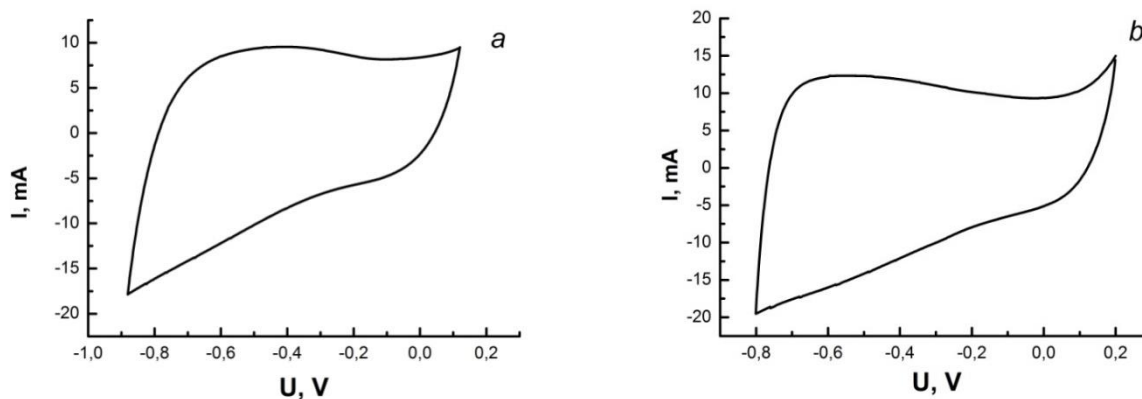
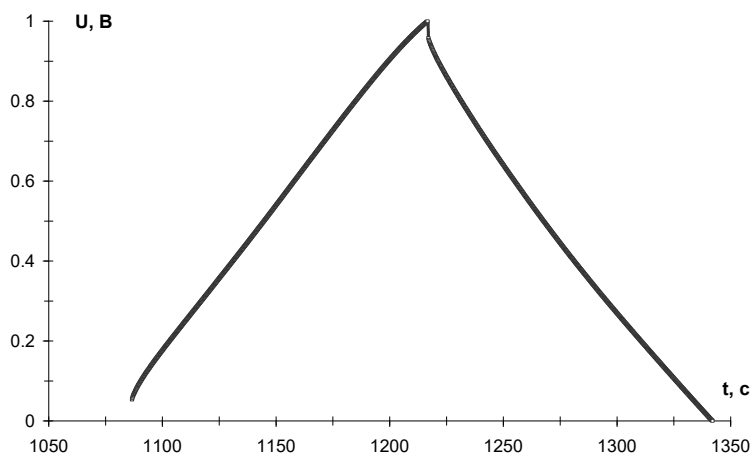


Рис. 5.3. Циклічні вольтамперограми для АВ марки БАУ-А до (а) та після УЗ впливу впродовж 10 хв. (б)

На рис. 5.4. зображено один з циклів заряду-розряду постійним струмом дослідного зразка конденсатора з близькими за масою електродами з немодифікованого ABC. Зміна напруги на електродах конденсатора має квазілінійний характер. Це вказує на нефарадеївську природу накопичення

заряду та практичну відсутність електрохімічного масоперенесення на межі поділу електрод/електроліт. Розрахована кулонівська ефективність при цьому становить близько 98 %.



*Рис. 5.4. Хронопотенціограма заряду-розряду постійним струмом дослідного конденсатора з немодифікованого АВС*

З рис.5.2 видно, що наступним чинником, який може спричинити зміну питомої ємності, є вміст та склад хімічних поверхневих груп. Такий вплив здійснено за допомогою продуктів ЕХА води – католіту і аноліту.

Встановлено, що сумарна пористість досліджуваного АВ БАУ-А за об'ємом не змінилася, тобто є однаковою як для вихідного, так і для обробленого вугілля. Максимальні зміни гідрофільних властивостей зафіксовані у АВ, витриманому 12 год у аноліті, одержаному з розчину концентрацією 0,1 г/л при тривалості активації 50 с. У вихідному вугіллі гідрофільні пори становлять 53%, гідрофобні – 47 % доступного для молекул простору пор. Після вказаної обробки величина гідрофільних пор склала 92-94 %, а гідрофобних - 6-8%. Оскільки гідрофільність АВ на пряму пов'язана з наявністю кисневмісних поверхневих груп, вважаємо, що католіт ЕХА розчину спричиняє окислення поверхні оброблюваного вугілля.

### 5.3 Вплив електрохімічної активації на властивості АВ

Залежність питомої ємності експериментальних СК подвійного електричного шару на основі модифікованого нанопористого вугільного матеріалу від концентрації електрохімічно активованого водного розчину КСІ при сталому часі активації та експозиції наведено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

*Залежність питомої ємності нанопористого вугільного матеріалу від концентрації електрохімічно активованого водного розчину КСІ*

№	Тип нанопористого АВ	Питома ємність, Ф/г
1	БАУ-А вихідне	52
2	БАУ-А після експозиції у дистильованій воді	56
3	БАУ-А після експозиції у водному розчині КСІ з концентрацією 0,005 г/л	58
4	БАУ-А після експозиції у електрохімічно активованому водному розчині КСІ з концентрацією 0,005 г/л	63
5	БАУ-А після експозиції у водному розчині КСІ з концентрацією 0,1 г/л	58
6	БАУ-А після експозиції у електрохімічно активованому водному розчині КСІ з концентрацією 0,1 г/л	66

Вплив часу експозиції представлено в табл.5.4, а залежність питомої ємності від часу ЕХА водного розчину КСІ наведено в табл. 5.5.

Таблиця 5.4

*Залежність питомої ємності нанопористого вугільного матеріалу від часу експозиції у аноліті*

№	Тип нанопористого вугільного матеріалу	Питома ємність, Ф/г
1	БАУ-А вихідне	52
2	БАУ-А після 12 годин експозиції	66
3	БАУ-А після 24 годин експозиції	58

Тривалість ЕХА у випадках 4 та 6 становила 600 та 50 с відповідно, а час експозиції – 12 годин у всіх випадках.

Концентрація водного розчину КСІ становила 0,1 г/л у всіх випадках; тривалість ЕХА – 50 с; час експозиції – 12 годин.

Як видно з табл. 5.3 – 5.5 найкращими показниками питомої ємності володіє вугільний нанопористий матеріал після 12-ти годинної експозиції у аноліті розчину КСІ з концентрацією 0,1 г/л при тривалості електрохімічної активації 50 секунд [152].

*Таблиця 5.5*

*Залежність питомої ємності вугільного нанопористого матеріалу від тривалості електрохімічної активації*

№	Тип нанопористого вугільного матеріалу	Питома ємність, Ф/г
1	Немодифікований вугільний матеріал	52
2	Вугільний матеріал після експозиції у вихідному водному розчині КСІ	58
3	Вугільний матеріал після експозиції у аноліті розчину КСІ при тривалості електрохімічної активації 50 секунд	66
4	Вугільний матеріал після експозиції у аноліті розчину КСІ при тривалості електрохімічної активації 240 секунд	63

За результатами проведених експериментів параметри СК, сформованих на основі модифікованого ЕХА розчинами вугільного матеріалу, на 15-25% перевищують аналогічні, отримані для даного типу немодифікованого матеріалу [153]. А це є суттєво менше, ніж зміни питомої ємності вугілля БАУ-А після УЗ впливу (табл. 5.1).

Отже, лише зміна властивостей поверхні не може дати такого впливу на питому електричну ємність АВ після УЗ впливу. Тому для з'ясування інших причин, які можуть мати вплив на ємнісні характеристики СК, необхідно

проаналізувати особливості ПЕШ на межі розділу електроліту з неметалічною твердою фазою електрода

#### 5.4. Вплив ультразвукового модифікування на електронну будову активованого вугілля.

Як видно з рис. 5.5, високі ємнісні характеристики СК у роботі дають оптимальне поєднання пористої структури з відповідною електронною будовою. Остання повинна забезпечити деблокування ємності Гельмгольца  $C_H$  ємністю області просторового заряду в твердому тілі  $C_{SC}$ .

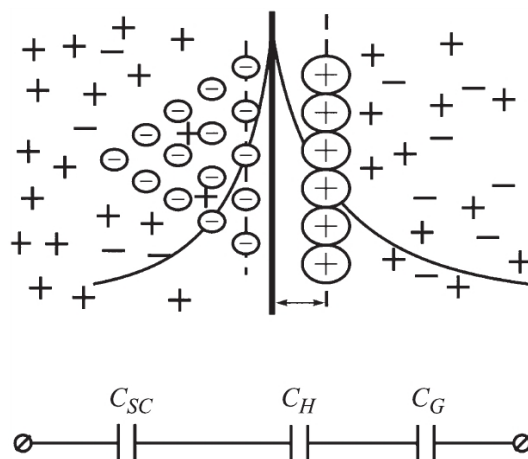


Рис 5.5. Модель подвійного електричного шару для неметалічних електродів та відповідна їй електрична схема [119]

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, у відповідності до схеми на рис. 5.1 загальну ємність ПЕШ можна визначити за формулою:

$$C = \frac{C_H \cdot C_{SC}}{C_H + C_{SC}}. \quad (5.1)$$

Деблокуванню ємності  $C_H$  сприяє збільшення ємності  $C_{SC}$ , яка пов'язана з густиною електронних станів на рівні Фермі [154]:

$$C_{SC} = e\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 D(F)}, \quad (5.2)$$

де  $e$  – елементарний заряд,  $\varepsilon$  – діелектрична проникність середовища,  $\varepsilon_0$  – електрична стала,  $D(F)$  – густина електронних станів на рівні Фермі.

Проблема деблокування практично відсутня для металевих електродів, проте є важливою для вуглецевих. Це зумовлено тим, що у вуглецевих матеріалах радіус екранування Дебая є досить великим.

Отже, при одержанні активованого вугілля, яке би мало слугувати матеріалом для електродів СК, необхідно забезпечити умови для росту густини станів делокалізованих носіїв заряду на рівні Фермі. При цьому була б максимально деблокована ємність  $C_H$  зі сторони лімітуючого впливу ємності збідненої області просторового заряду АВ у відповідності до співвідношень (5.1) та (5.2). Саме забезпечення великого значення  $C_{SC}$  є у багатьох випадках визначальним порівняно з отриманням великої площі поверхні не лише з точки зору ємнісних характеристик активованого вугілля, але і потужнісних параметрів [155]. Проте велика ємність  $C_{SC}$  може бути шунтована паралельною провідністю, що визначається як концентрацією делокалізованих носіїв, пропорційною  $D(F)$ , так і рухливістю цих носіїв. Рухливість носіїв заряду у нанопористому вуглеці визначається його фрактальною геометрією, оскільки провідність таких вуглеців має перколяційну природу.

Крім визначення характеристик розсіювальних центрів та пористої структури, метод МРРП застосовний і для вивчення фрактальної будови різних матеріалів [156]. Криві МРРП 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 ( $\ln I(s)$ ,  $\ln s$ ). Для аналізу таких залежностей використовують найчастіше метод глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій Бьюкейджа, що дозволяє розрахувати фрактальні параметри (тип фракталів, фрактальну розмірність, розміри агрегатів тощо) для різних наносистем. Для вуглецевих матеріалів такий метод також застосовний [157, 158].

Для опису довільної кількості взаємопов'язаних структурних рівнів використовують співвідношення [158]:

$$I(s) = \sum_{i=1}^k \left[ G_i \exp\left(-\frac{1}{3}s^2 R_{gi}^2\right) + B_i \exp\left(-\frac{1}{3}s^2 R_{g(i+1)}^2\right) \cdot \left(\frac{1}{s} \operatorname{erf}\left(\frac{sR_{gi}}{\sqrt{6}}\right)\right)^{n_i} \right] \quad (5.3)$$

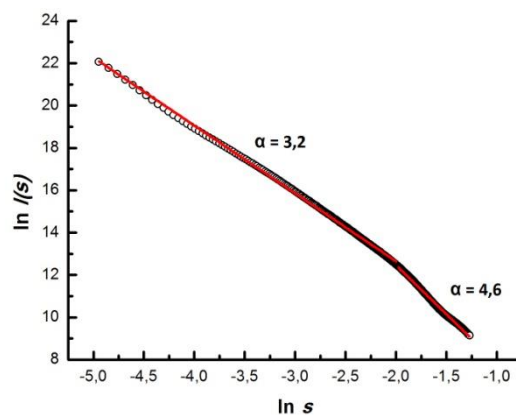
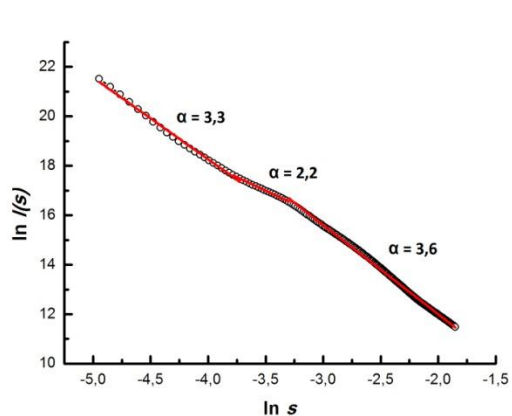
Де  $G_i$  – коефіцієнт у співвідношенні Гін'є для  $i$ -того рівня,  $B_i$  – коефіцієнт у доданку Порода для степеневі залежності логарифму інтенсивності від логарифму хвильового вектора,  $n_i$  – показник, що визначає фрактальну розмірність агрегатів  $i$ -тогорівня,  $R_{gi}$  – радіус обертання фрактального агрегату  $i$ -тогорівня. Для поверхневих фракталів виконується нерівність  $3 < n_i < 4$ , а для об'ємних фракталів –  $1 < n_i < 3$ . Фрактальна розмірність об'ємного фракталу становить  $D_V = n_i$ , а фрактальна розмірність поверхневого фракталу  $D_S = 6 - n_i$ .

Як видно з рис. 5.6, де наведено залежності інтенсивності МРПП досліджуваних видів АВ у координатах ( $\ln I(s)$ ,  $\ln s$ ), усі криві характеризуються принаймні однією ділянкою, що має степеневу залежність інтенсивності розсіювання від хвильового вектора з області фрактальних розмірностей.

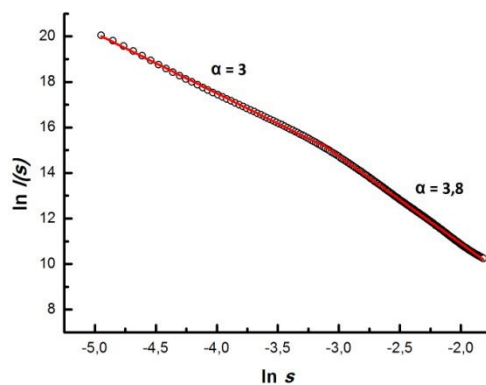
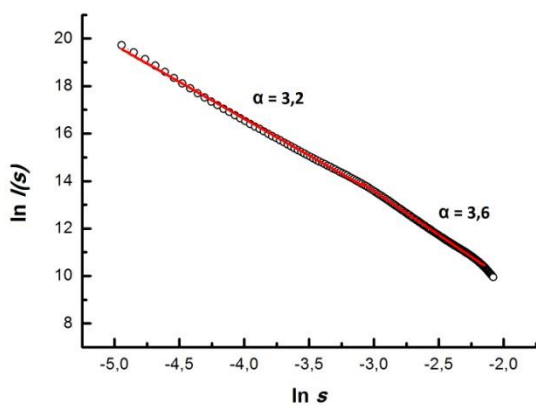
Для усіх видів вугілля спостерігаємо зміну фрактальності після УЗ впливу, але для кожного виду вугілля воно відбувається за різними механізмами.

Для вихідного вугілля БАУ-А маємо три ділянки зі степеневію фрактальною залежністю. Така поведінка відповідає масово-фрактальному

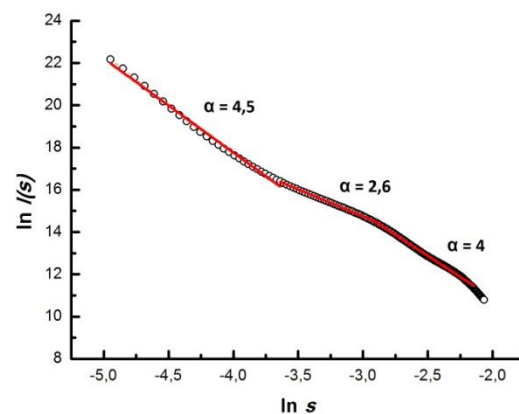
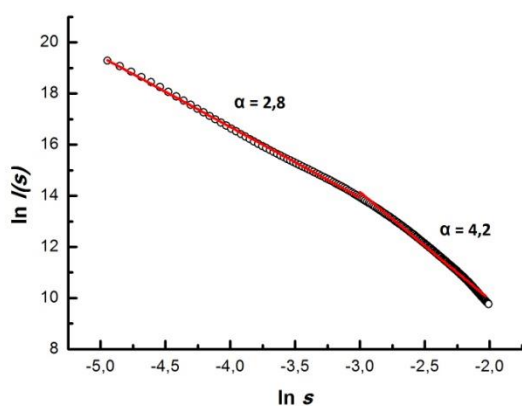
агрегату, який складається з частинок із шорховатою поверхнею – поверхнево-фрактальних частинок.



a)



б)



в)

Рис. 5.6 . Криві МРРП в координатах  $(\ln I(s), \ln s)$  для АВ БАУ-А (а), АВС (б), АВЖ (в) до та після УЗ впливу 10 хв.



Таблиця 5.6

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

Зразок	$\alpha$	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

$\alpha$  – нахил лінійної ділянки кривої МРРП,

D – значення фрактальної розмірності,

M – масовий фрактал, S – поверхневий фрактал, N – нефрактальна область.

Після УЗ впливу маємо руйнування масових фрактальних кластерів, але залишаються поверхнево-фрактальні. Для вугілля АВС маємо наявність лише поверхнево-фрактальних агрегатів двох типів, один з яких руйнується під дією УЗ. Але зовсім іншу картину спостерігаємо для вугілля АВЖ. Вихідне вугілля АВЖ характеризується областю хвильових векторів, для яких  $\alpha$  попадає в інтервал  $4 < \alpha < 6$ . Це означає, що у даній області маємо наявність дифузної

(розмитої) поверхні розділу фаз. Однією з можливих причин цього є різний хімічний склад мікронеоднорідностей на межі розділу фаз, оскільки вугілля АВЖ має найбільшу гідрофільність (табл. 4.1), а отже, володіє найбільшою серед досліджуваних видів вугілля кількістю поверхневих хімічних груп.

Після УЗ обробки поверхня очищується – pojawiaються поверхневі фрактали, як і у інших видах вугілля, а поверхневі групи перерозподіляються на поверхні і область розмитої поверхні розділу фаз зміщується у напрямі менших значень хвильового вектора.

Отже, аналіз кривих МРРП у координатах ( $\ln I(s)$ ,  $\ln s$ ) вказує на наявність фрактальної структури в усіх видах досліджуваного вугілля, яка змінюється під дією УЗ опромінення. Але як вихідна структура, так і структура після УЗ не мають чітко визначеної кореляції зі зміною питомої ємності АВ внаслідок УЗ – усі види вугілля ведуть себе по різному. Тому для визначення впливу на питому ємність необхідно розрахувати  $C_{SC}$  та закономірності зміни цієї ємності при УЗ опроміненні.

### **5.5. Дослідження поляризаційних властивостей нанопористого активованого вугілля у катодній та анодній області потенціалів**

Встановити величину  $C_{SC}$  можна з моделювання імпедансних залежностей. На рис. 5.7 наведено типові діаграми Найквіста як для вихідного активованого вугілля, так і для опроміненого УЗ. Відсутність півкола у області високих частот говорить про нехтовно малий вклад псевдоємності у сумарну ємність. Це також свідчить про добру оборотність процесів заряду-розряду СК з електродами на основі досліджуваного активованого вугілля.

Оскільки діаграми Найквіста на рис. 5.7 подібні між собою, то еквівалентна схема, яка їх моделюватиме, відрізнятиметься величиною відповідних компонентів, зокрема складових ємностей ПЕШ. Характер годографів імпедансу, показаних на рис. 5.7, дозволяє використати при

моделюванні схему де Леві [159], модифіковану послідовним приєднанням паралельної  $R_{SC}C_{SC}$ -ланки, як це показано на рис. 5.8.

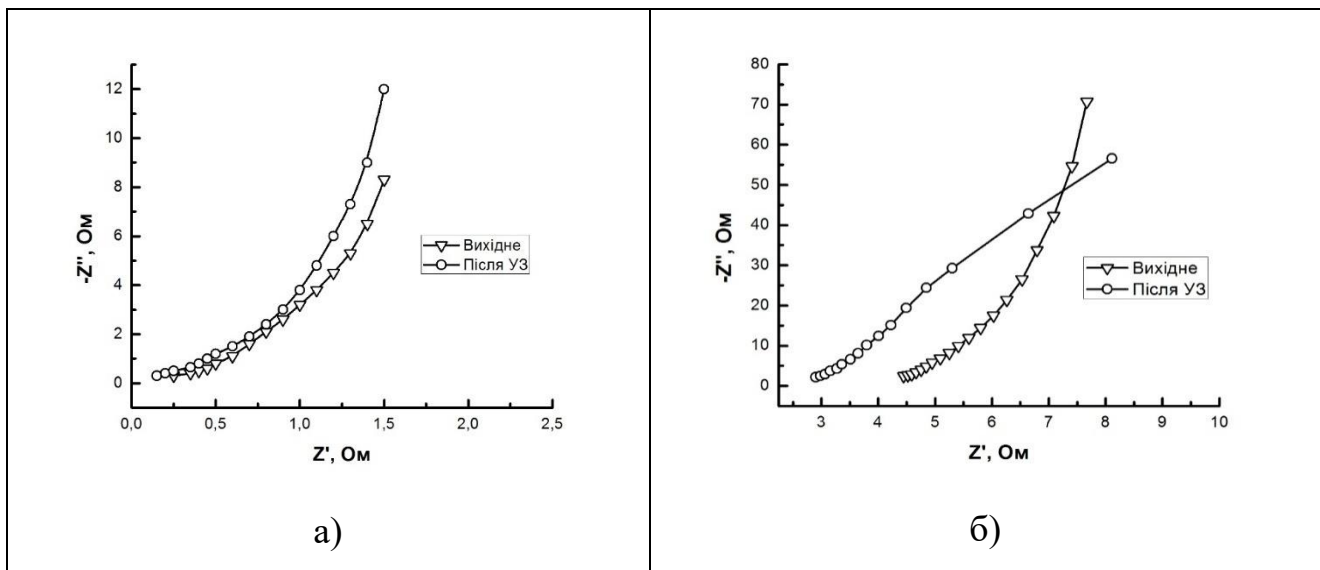


Рис. 5.7. Типові діаграми Найквіста для вихідного і модифікованого 10 хв УЗ ABC (а) і АВ БАУ-А (б)

Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації для випадку зміщення  $U = 0$  В для двох СК з однаковими за масою електродами з АВ БАУ-А наведені у табл. 5.7. Видно суттєвий ріст питомої ємності шару Гельмгольца  $\sum_i C_i$ , а також майже двократне зменшення опору матеріалу  $R1$  за рахунок росту концентрації вільних носіїв заряду та збільшення ємності області просторового заряду.

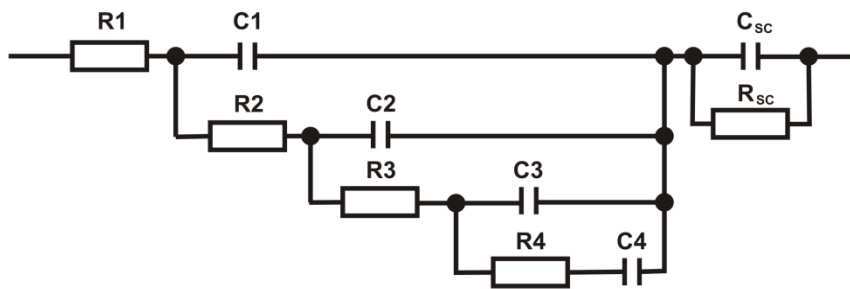


Рис. 5.8. Еквівалентна електрична схема, яка моделює годографи імпедансу для вихідного і модифікованого АВ

Таблиця 5.7

Результати параметричної ідентифікації елементів еквівалентної електричної схеми ( $U_{зм} = 0$  В)

Матеріал	$R_I$ , Ом	$\sum_i R_i, (i \neq 1)$ , Ом	$\sum_i C_i$ , Ф	$C_{CS}$ , Ф	$R_{SC}$ , Ом
БАУ-А вихідне	4,36	534,61	0,83	0,48	2,29
БАУ-А після УЗ 10 хв	2,52	93,55	8,46	1,24	1,65

Накладання постійної напруги зміщення при вимірюванні імпедансних залежностей спричинює зміну значення  $C_{SC}$ . На рис. 5.9 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 (5.2). Друга ідея – щодо зміщення положення рівня Фермі – підтверджується зміщенням у результаті УЗ впливу мінімумів на вольт-фарадних залежностях (рис. 5.9), причому це зміщення для усіх досліджуваних видів біовуглеців є у додатну область. Мінімум на таких залежностях визначає хімічний потенціал кожного з матеріалів у електроліті  $\mu_E$  [154]:

$$\mu_E = F - e\phi_s, \quad (5.4)$$

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

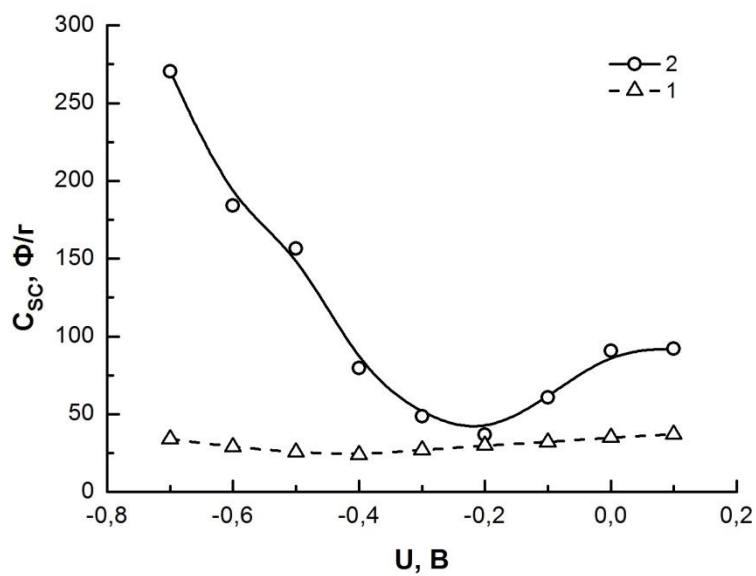
Оскільки електроліт залишається незмінним, то

$$\begin{aligned} \mu_{E1} &= \mu_{E2}, \\ F_1 - e\phi_{s1} &= F_2 - e\phi_{s2}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

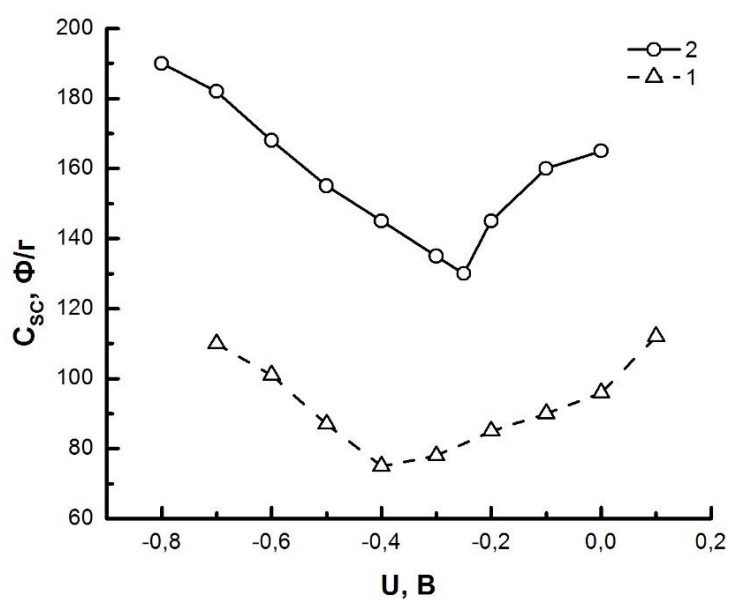
Звідси можна розрахувати зміщення рівня Фермі:

$$F_2 - F_1 = e(\phi_{S2} - \phi_{S1}), \quad (5.6)$$

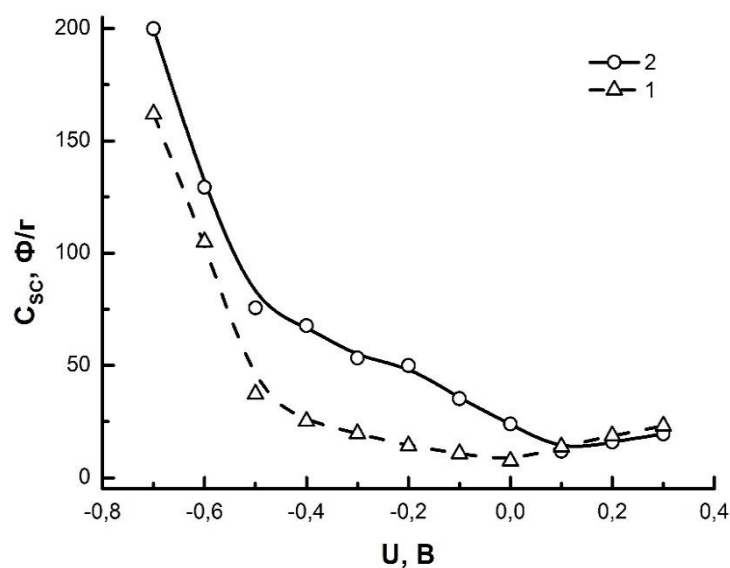
де індекси 1 та 2 вказують на вихідне та модифіковане АВ відповідно.



a)



б)



в)

Рис. 5.9. Залежність питомого 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)

Величини зміщення рівня Фермі, розрахованих за (5.6) на основі даних рис. 5.9, зведені у табл. 5.8. Для порівняння наведено зміну  $C_{sc}$  та питомої ємності матеріалу.

Таблиця 5.8  
Зміщення положення рівня Фермі, зміна ємності області просторового заряду і питомої ємності біовуглеців у результаті УЗ опромінення

Вид біовуглецю	$\Delta F$ , еВ	$\Delta C_{sc}$ , Φ/г ( $U_{zm} = 0$ В)	$\Delta C$ , Φ/г
БАУ-А	0,2	56	99
АВС	0,15	69	59
АВЖ	0,1	17	16

Отже, отримуємо додатне значення зміщення мінімуму на  $C(U)$  залежності та суттєве зростання ємності  $C_{SC}$  після УЗ опромінення біовуглеців. З цього можна зробити висновок, що УЗ призводить до зміщення рівня Фермі в енергетичну область з більшою густиною електронних станів. Наслідком такого процесу буде як збільшення питомої ємності матеріалу, так і зменшення його внутрішнього опору. Зростання питомої ємності вугільних матеріалів добре корелює зі зміною їхнього енергетичного стану (табл. 5.8).

Дослідження несиметричного СК показало, що за використання опроміненого УЗ впродовж 10 хв АВ як матеріалу катода отримуємо питому ємність меншу, ніж за використання цього матеріалу у якості анода (табл. 5.9).

Таблиця 5.9

*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

Отже, нанопористе АВ з рослинної сировини має несиметричні властивості підчас поляризації потенціалами різного знаку. Особливо зростає питома ємність при використанні АВМ як матеріалу від'ємного електрода несиметричного конденсатора. Цей факт є дуже важливим, оскільки все більше починають знаходити застосування гібридні конденсатори різних електрохімічних систем і у більшості з них електроди з АВ використовують як анод.

## ВИСНОВКИ V РОЗДІЛУ

1. Досліджено вплив УЗ опромінення у кавітаційному режимі на вугільні матеріали на прикладі деревного активованого вугілля, який показав збільшення питомої ємності СК, виготовлених з цього вугілля, з 52 Ф/г для вихідного вугілля до 151 Ф/г для вугілля, обробленого УЗ у оптимальному режимі.

2. Серед можливих причин зростання ємності розглянуто зміну пористої структури та вмісту поверхневих груп. Встановлено, що ультразвукова обробка не спричинює значних змін пористої структури вуглецевого матеріалу, а загальна кількість поверхневих груп в процесі обробки поступово зменшується і виходить на насичення, що призводить до зростання гідрофільних властивостей вуглецю, а отже, і кращої адсорбції водного електроліту електродами СК. Однак, лише цією причиною пояснити зміну питомої ємності вугілля не можна, оскільки величина вмісту поверхневих груп та питомої ємності від часу обробки не корелюють між собою.

3. Показано, що 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. Встановлено, що після УЗ модифікування у оптимальному режимі у катодній області потенціалів вугілля БАУ-А має питому ємність у 127 Ф/г, АВЖ – 42 Ф/г, АВС – 76 Ф/г, а у анодній області потенціалів БАУ-А має питому ємність у 172 Ф/г, АВЖ – 163 Ф/г, АВС – 214 Ф/г.

4. Аналіз вольт-фарадних залежностей, отриманих на основі моделювання діаграм Найквіста, показав, що внаслідок дії ультразвуку відбувається зсув рівня Фермі в енергетичну область з більшою густиною делокалізованих електронних станів. Це є причиною деблокування ємності шару Гельмгольца за рахунок збільшення ємності шару області просторового заряду у вуглецевому матеріалі. Такий перерозподіл значень ємностей, які



формують подвійний електричний шар, після впливу ультразвуку покращує характеристики СК, а саме збільшує їхню питому ємність.

## 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 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 СК, 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 СК 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 СК.

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 -  $1,06 \text{ nm}^2$ , 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 ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
2. Будницкий Г.А., Матвеев В.С., Казаков М.Е. Получение и применение древесных активированных углей. *Хим. волокна*. 1993. № 5. С. 19–22.
3. Nakamura M., Nakanishi M., Yamamoto K. Influence of physical properties of activated carbons on characteristics of electric double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*. 1996.– Vol. 60 (2). P. 225–231.
4. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Вплив термічної модифікації на розвиток мікропористої структури вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. №4(14). С. 891–896.
5. Shaobin Yang, Haoquan Hu, Guohua Chen Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area. *Carbon*. 2002.Vol. 40. P. 277–284.
6. Алехина М.Б. Промышленные адсорбенты. Учебное пособие – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 112с.
7. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН. 1995. 514 с.
8. Reed A.R., Williams P.T. Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis. *Int. J. Energy Res*. 2004. Vol. 28.P. 131–145.
9. Иваниченко Л.Н., Глущенко В.Ю. Адсорбция и адсорбенты. М.: Наука, 1974. 38 с.
10. Gergova K., Petrov N., Eser S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural byproducts by steam pyrolysis. *Carbon*. 1994. Vol. 32. P. 693–702.
11. Zanzi R., Sjotrom K., Bjornbom E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass Bioenergy*. 2002. Vol. 23.P. 357–366.
12. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592с.

13. Cigdem Sentorun-Shalaby, Mine G. Ucak-Astarlioglu, Levent Artok, Cigdem Sarici. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. Vol. 88. С. 126–134.
14. Alaya M.N., Girgis B.S., Mourad W.E. Activated Carbon from Some Agricultural Wastes Under Action of One-Step Steam Pyrolysis. *Journal of Porous Materials*. 2000. Vol. 7. P. 509–517.
15. Orfao J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. *Fuel*. 1999. Vol. 78. С 349–358.
16. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Vol. 48 (3). С. 89–95.
17. Глазков С.С., Левыкин Е.Н. Древесно-полимерные композиции на основе вторичных материалов промышленности. *Химия и Химическая Технология*. 2001. Вып. 3(44). С. 142–145.
18. Aygun A., Yenisoy-Karakas S., Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. Vol. 66. P.189–195.
19. Warhurst A.M., McConnachie G.L., Pollard S.J.T. Characterisation and application of activated carbon produced from moringa oleifera seed husks by single-step steam pyrolysis. *Water Res.* 1997. Vol. 31. P. 759–766.
20. Кольшкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Л.: Химия, 1972. 57 с.
21. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Изд-во Новосибирск.: СО РАН, 2004. 442 с.
22. Тарковская И.А. Окисленный уголь. К.: Наук. думка, 1981. 197 с.

23. Yoon S.I., Lee T., Hyeon S.M. On electric double layer capacitors performance of a new mesoporous carbon. *Journal of Electrochemical Society*. 2000. Vol 147. P. 2507–2512.
24. Григорчак І.І. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2002. № 1(3). С. 7–25.
25. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu, Chen-Ching Wang. Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2005. Vol.144. P. 302–309.
26. 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. Vol. 52. P. 6604–6610.
27. Нисино А., Есида А., Танахаси И., Тадзима И., Ямасита М., Муракака Г., Енэда Х. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна. Пер. С японск. *National Technical Report*. 1983. Vol. 31(3). P. 318–330.
28. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors*. New York: Plenum Publishing, 1999. P. 698.
29. Каліцінський В.З., Григорчак І.І., Бордун І.М., Матулка Д.В., Чекайло М.В., Кулик Ю.О. “Pre”-“post” спряжена модифікація пористої і електронної будови активованого вугілля, отриманого з лляного волокна. Вісник НУ «ЛП». 2009. № 646. 218 с.
30. Hang Shi Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta*. 1996. Vol. 41(10). P. 1633–1639.
31. Namisnyk A.M. A Survey of Electrochemical Supercapacitor technology / A 12 Credit Point Project submitted in partial fulfillment of the requirement for the Degree of Bachelor of Engineering. 2003. 109 p.
32. Regisser F., Lavoie M.A., Champagne G.Y., Bélanger D. Randomly

oriented graphite electrode. Part 1. Effect of electrochemical pretreatment on the electrochemical behavior and chemical composition of the electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996. Vol 415(1-2). P. 47–54.

33. Momma A., Liu X., Osaka T., Ushio Y., Sawada Y. Electrochemical modification of active carbon fiber electrode and its application to double-layer capacitor. *Journal of Power Sources*. 1996. Vol. 60(2). P. 249–253.

34. Nakamura M., Nakanishi M., Yamamoto K. Influence of physical properties of activated carbons on characteristics of electric double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*. 1996. Vol. 60(2). P. 225–231.

35. Yoshida A., Tanahashi I., Nishino A. Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers. *Carbon*. 1990. Vol. 28(5). P. 611–615.

36. Есида А., Нисино А., Танахаси И., Такнути Я. Электрический двухслойный конденсатор и способ его изготовления. Пат. № 4597028 США, Заявл. 07.08.84, Опубл. 24.06.86, НКИ 361/305. 37 с.

37. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.

38. Дубинин М.М. Физико-химическая основы адсорбционной техники. М.-Л.: Госхимико-техническое издательство, 1932. 436 с.

39. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352с.

40. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение: Пер с англ. / Под ред. Дж. К. Кушни. М., 1987. 176с.

41. Когановский М.А. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев, 1983. 239с.

42. Мундер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513с.

43. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. №8. С. 763–772.

44. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. №8. С. 755–761.
45. Румянцева Е.В., Чернышенко А.О., Неборако А.А., Сараева Е.Ю., Вихорева Г.А., Кильдиева Н.К. Сорбционные свойства хитозанас амортизированной структурой. Современные перспективы и исследования хитина и хитозана: Материалы VIII междунар. конф. М., 2006. С.126–130.
46. Ставицкая С.С., Миронюк Т.И., Картель Н.К., Стрелко В.В. Сорбционные свойства «пищевых волокон» во вторичной переработке вторичного сырья. *Журнал прикладной химии*. 2001. Т. 74. №4. С.531–536.
47. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. Use of rice milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution. *J. Environ. Sci. Heals*. 1993. Vol. 28(9). P.1977–1992.
48. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2008. Vol. 312. P.172–184.
49. Федоров Н.Ф., Ивахщюх Г.К., Тетенев В.В., Матюхин Г.В. Углеродные адсорбенты на основе карбида кремния. *Журнал прикладной химии*, 1981. Т.54. №7. С.1464-1467.
50. Darnall D.W., Gardea J.L., McPheson R.A. Rapid process for stripping gold bound to activated carbon. 1993. US Patent № 5176889.
51. Deventer J.S.J., MerweP.F. Factors effecting the elution of gold cyanide from activated carbon. *Miner. Eng.* 1994. Vol. 7(1). P. 71–86.
52. Gergova K., Petrov N., MinkovaV. A comparison of adsorption characteristics of various activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1993. Vol. 56. P. 77–82.
53. Heschel W., Klose E. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel*. 1995. Vol. 74 (12). P.1786–1791.
54. Jia Y., Demonopolous G.P. Adsorption of silver onto activated carbon from acidic media. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. Vol. 42. P.72–79.



55. Petersen F.W., Van Deventer J.S.J. The influence of pH, dissolved oxygen and organics on the adsorption of metal cyanides on activated carbon. *Chem. Eng. Sci.* 1991. Vol. 46 (12). P.3065–3150.
56. Ladeira A.C.Q., Figueira M.E.M., Ciminrlli V.S.T. Characterization of activated carbon utilized in the gold industry: physical and chemical properties. *Miner. Eng.* 1993. Vol. 16(6). P.585–596.
57. Issabayeva G., Aroua M.K., Sulaiman N.M. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. *Desalination.* 2010. Vol. 262 (1-3). P.94–98.
58. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources.* 2006. Vol. 157. P.11–27.
59. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. *Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer, New York, 1999.
60. Ra E.J., Raymundo-Pinero E., Lee Y.H., Béguin F. High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper. *Carbon.* 2009. Vol. 47. P. 2984–2992.
61. Raymundo-Pinero E., Kierzek K., Machnikowski J., Béguin F. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes. *Carbon.* 2006. Vol. 44. P. 2498–2507.
62. Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science.* 2006. Vol. 313. P. 1760–1763.
63. Фрумкин А. И., Багоцкий В. С, Иофа З. А, Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 318с.
64. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1984. 519 с.
65. Введенский Б.А. Вул. Б.М. Двойной электрический слой. М.: ФЭС, 1960. Т. 1. 517 с.
66. Фрумкин А.Н. Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. 376 с.

67. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов: Учебное пособие. М.: Химия, 1976. 488 с.
68. Глесстон С. Введение в электрохимию: Пер. с англ. М.: Ингиз, 1951. 468 с.
69. 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 Carbons. *Carbon science*. 2001. Vol. 1(3-4). P. 117–128.
70. Namisnyk A.M. A Survey of Electrochemical Supercapacitor technology. A 12 Credit Point Project submitted in partial fulfillment of the requirement for the Degree of Bachelor of Engineering. 2003. 109 p.
71. Bockris J.O., Devanathan M.A.V., Muller K. On the structure of charged interfaces. *Proc. R. Soc. London Ser. A*. 1983. Vol. 274(1356). P. 55–79.
72. Измайлова М.Ю. Разработка суперконденсаторов с использованием ионной жидкости 1-метил-3-бутил имидазолий тетрафторбората: автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук:05.17.03. / Рос. химико-технологич. унив-т. им. Д.И. Менделеева. М., 2010. 16 с.
73. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon Properties and the irrolein supercapacitors. *The Journal of Power Sources*. 2006. V. 157. P. 11-27.
74. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zhang L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. *Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. P. 4889–4899.
75. Frakowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*. 2001. Vol. 39. P. 937–950.
76. Колотыркин Я. М — Вести. АН СССР, 1981. № 3. С. 65–70.
77. Robert A Electrical energy storage apparatus. 1962. US Patent № 3288641.
78. Радюшкина К.А., Тарасевич М.Р., Левина О.А., Андреев В.Н.— *Электрохимия*, 1982. Т. 18. № 10. С.1312–1315.
79. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1975. 416 с.

80. Pool K., Buck R.P. Voltametry and photocurrents at ruthenium-complex-modified carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1979. Vol. 97. P. 241–246.
81. Rocklin R.D., Murray R.W. Chemically modified carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1979. Vol. 100. P. 271–282.
82. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: Учеб. пособие - М.: Издательство РХТУ, 2012. 308 с.
83. Підсумки збору врожаю основних сільськогосподарських культур, плодів, ягід та винограду у 2014 році: стат. збір. № 8/0/06. 1-15. Служба державної статистики України. 2015.
84. Маковецька Ю.М. Аналіз особливостей утворення та поводження з відходами на сільських територіях. Електронне наукове фахове видання "Ефективна економіка". 2015. №12. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=4684>.
85. Овчинникова А.А., Александрова А.В. Исследование способов модификации свойств полисахаридных сорбентов. Научный ж-л КубГАУ, 2011. №71. С. 1–18.
86. Жилина М.В., Карножицкий П.В. Актуальность исследования процесса карбонизации для получения активированного угля с целью утилизации отходов растительного происхождения. Інтегровані технології та енергозбереження. 2012. № 2. С. 9–11.
87. Пташник В., Бордун І., Садова М., Борисюк А. Перспективи використання відходів переробки кукурудзи як матеріалу для одержання активованого вугілля для суперконденсаторів. Вісник Львівського національного аграрного університету. Серія : Агроінженерні дослідження. 2015. № 19. С. 90–96.
88. Бугаенко И.Ф., Тужилкин В. И. Общая технология отрасли. Научные основы технологии сахара. СПб. : ГИОРД, 2007. 512 с.
89. Спичак В.В., Вратський А.М. Сучасні напрямки використання та утилізації бурякового жому. Вісник цукровиків України. 2012. № 2(69). С. 13–15.

90. Швець Р. Я. Інтеркаляційна модифікація пористих і шаруватих матеріалів для пристроїв генерування і накопичення електричної енергії: автореферат на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук: 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. МОН України, НУ “ЛП”. – Львів, 2015. 27 с.

91. Nakamura M., Nakanishi M., Yamamoto K. Influence of physical properties of activated carbons on characteristics of electric double layer capacitors. *Journal of Power Sources*. 1996. Vol. 60(2). P. 225–231.

92. Григорчак І.І., Лукіянець Б.А., Матулка Д.В. Молекулярне розпізнавання і термодинамічні особливості  $Li^+$ -інтеркаляційного струмоутворення у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури MCM 41<CROWN>. П'ятнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. НУ "ЛП", ІТРЕ. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. С. 53.

93. Shaobin Yang, Haoquan Hu, Guohua Chen Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area. *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 277–284.

94. Pierson H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. *Noyes publications*, Park Ridge, New Jersey, USA, 1994. 417 p.

95. Беушев А.А., Карчевский Д.Ф., Матвеев Ю.А. Влияние расхода воздуха и концентрации фосфорной кислоты на выход и свойства активированных углей, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Ползуновский вестник*. 2006. № 2. С. 249–251.

96. Kusters K.A., Pratsinis S.E., Thoma S.G., Smith D.M. Energy Size Reduction Laws for Ultrasonic Grinding. *Powder technology*. 1994. Vol. 80. P. 253–263.

97. Kusters K.A., Pratsinis S.E., Thomaand S.G., Smith D.M. Energy–size reduction laws for ultrasonic fragmentation. *Powder technology*. 1994. Vol. 80. P. 253–263.

98. Прилуцкий В. И., Бахир В. И. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия. М. : ВНИИИМТ, 1997. 228 с.
99. Бордун І.М., Пташник В.В., Велигорська М.В., Садова М.М. Вплив електрохімічної активації на електропровідність водних розчинів електролітів. П'ятнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. НУ "ЛП", ІТРЕ. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. С. 34.
100. Oliveira Jr. M. H., Barbieri P. F., Torriani I. L., Marques F. C. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 516 (2-4). P. 316–319.
101. Lysenko N. D., Shvets' O. V., Yaremov P. S., Il'yin V. H. Influence of Spatial Organization of Matrix on Structural-Sorption Properties of Nanoporous Carbon Materials. *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi*. 2009. Vol. 7(3) P. 727–738.
102. Fey G. T. K., Cho Y. D., Chen C. L., Huang K. P., Lin Y. C., Kumar T. P., Chan S. H. Pyrolytic carbons from porogen-treated rice husk as lithium-insertion anode materials. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 2011. Vol. 2(1). P 20–25.
103. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 366 с.
104. Драго Р. Физические методы в химии. Ч. 1. М.: Мир, 1981. 424 с.
105. McMullan D. Scanning electron microscopy 1928-1965. *Scanning*. 1965. Vol. 17(3). P. 175–185.
106. С. Грег, К. Синг Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. В.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтекова, М.: Мир, 1970. 408 с.
107. Павленко.В.В. Синтез и использование многофункциональных углеродных наноструктурированных материалов на основе растительной клетчатки: дис. на соиск. науч. степ. Phd: 6D074000. РКА. 2014. 129 с.
108. Goertzen S.L., Theriault K.D., Oickle A.M. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub>expulsion and endpoint determination. *Carbon*. 2010.

Vol. 48. P. 1252–1261.

109. Балыкин В.П., Ефремова О.Е., Булатов А.В. Адсорция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности. *Физическая адсорбция*. 2012. С. 46–54.

110. J.Avom. Adsorption of methylene blue from anaqueous solution on to activated carbons from palm-tree cobs. *Carbon*. 1997. Vol. 35(3). P. 365–369.

111. Іващишин Ф.О.; Григорчак І.І.; Бахматюк Б.П. “Сонячний” конденсатор: технологія, фізика процесів, кінетичні параметри. Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2009. С. 51.

112. Венгрин, Б.Я.; Бахматюк, Б.П.; Григорчак, І.І.; Бордун, І.М. Пориста структура, розмірні ефекти та асиметрія катодно-анодної поляризації вуглецевих матеріалів у конденсаторах з подвійним електричним шаром. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2004. № 513. С. 48–54.

113. Войтович С.А., Григорчак І.І., Аксіментьєва О.І Інтеркаляційні наноструктури для радіочастотних конденсаторів. Вісник Національного університету "Львівська політехніка". 2006. № 558. С. 53–58.

114. Бахматюк Б.П., Бордун І.М., Григорчак І.І., Дорош Л.А., Міцов М.М., Підлужна А.Ю. Особливості термодинаміки кінетики інтеркалювання природного шаруватого тальку. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2004. № 512. С. 49–55.

115. Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy. *J. Wiley & Sons*, 1987. 348 p.

116. Macdonald J. R. Analysis of dispersed, conducting-system frequency-response data. *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. Vol. 197. P. 83–110.

117. Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда. Вестник ДВО РАН. 2006. Т. 5. С. 6–16.

118. Song J.Y., Lee H.H., Wang Y.Y., Wan C.C. Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2002. Vol. 111(2). P. 255–267.

119. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. Імпедансна спектроскопія: навч. посіб. НУ «ЛП». - Л.: Вид-во Львів. політехніки, 2011. 352 с.
120. Itagaki M., Hatada Y., Shitanda I., Watanabe K. Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure. *Electrochimica acta*. 2010. Vol. 55(21). P. 6255–6262.
121. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica acta*. 2000. Vol. 45(15-16). P. 2483–2498.
122. T. Liu, R. Luo, W. Qiao, S.-H. Yoon, I. Mochida Microstructure of carbon derived from mangrove charcoal and its application in Li-ion batteries *Electrochimica Acta*, 2010. Vol. 55(5). P. 1696–1700.
123. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І. , Яремій І.П. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння. *PCSS*. 2012. Vol.13(3). P. 616–624.
124. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Москва-Ленинград: ГИТТЛ, 1952. 589 с.
125. Бордун І.М., Садова М.М., Борисюк А.К., Кулик Ю.О. Дослідження структури активованого вугілля з рослинної сировини методами рентгенівської дифрактометрії та малокутового розсіяння. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т.15. №3. С.517–533.
126. Glatter O., Kratky O. Small-Angle X-ray Scattering. Academic Press Inc, London, 1982. 515p.
127. Svergun D. I., Feygin L. A. Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering Moscow: Science, 1986.
128. Венгрин Б.Я., Григорчак І.І., Кулик Ю.О., Мудрий С.І., Швець Р.Я. Дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів методом малокутового рентгенівського розсіяння. *PCSS*. 2007. Vol. 8(2). P. 418–421.
129. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Лісовський Р.П. Фрактальна структура пористих вуглецевих матеріалів. Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика, електроніка. 2012. Т. 2. Вип. 1. С. 85–92.

130. G. Porod Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. *Colloid Polym. Sci.* 1951. Vol. 124 (2). 83 p.
131. Баранов А.П., Штейнберг Г.В., Багоцкий В.С. Исследование гидрофобизированного активного слоя газодиффузионного электрода. *Электрохимия*. 1971. Т. 7. № 3. С. 387–390.
132. Leong T., Ashokkumar M., Kentish S. The fundamentals of power ultrasound – a review. *Acoustics Australia*. 2011. Vol. 39(2). P. 54–63.
133. Mornstein V., Davadorzh C., Franc P., Shponer J. Effect of low-frequency cavitation on concentrated solutions of selected organic compounds. *Scripta Med.* 1992. Vol. 65. P. 411–418.
134. Lin J.R., Yen T.F. An upgrading process through cavitation and surfactant. *Energy and Fuels*. 1993.-V.7. P.111-118.
135. Centeno T.A., Stoeckli F. The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons. *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 52. P. 560–566.
136. Nakamura M., Nakanishi M., Yamamoto K. Influence of physical properties of activated carbons on characteristics of electric double-layer capacitors. *J. Power Sources*. 1996. Vol. 60. P. 225–231.
137. Гончарук В.В., Маляренко В.В., Яременко В.А. О механизме воздействия ультразвука на водные системы. *Химия и технология воды*, 2004. Т. 26. №3. С. 275–284.
138. Гончарук В.В., Маляренко В.В., Яременко В.А. Использование ультразвука при очистке воды. *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30. № 3. С. 253–273.
139. Birkett G.R., Do D.D. The adsorption of water in finite carbon pores. *Molecular Physics*. 2006. Vol. 104(4). P. 623–637.
140. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах. *Успехи химии*. 1995. Vol. 64. 1055 с.
141. 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», 2017 року.

142. Птушинский Ю.Г. Низкотемпературная адсорбция газов на поверхности металлов. *Физика низких температур*. 2004. Т. 30. № 1. С. 3–37

143. Лупашку Ф.Г., Мамченко А.В., Ропот В.М. Исследование адсорбции водорастворимых красителей активными углями с различной пористой структурой. *Коллоидн. Журн.* 1984. Т. 46. №2. С. 364–368.

144. Паховчишин С.В., Черныш И.Г., Гриценко В.Ф. Некоторые ограничения применения индикаторного метода при изучении поверхности частиц графита. *Коллоидн. Журн.* 1991. Т. 53. №2. С. 284–289.

145. Bestani B., Benderdouche N., Bestaali B., Belhakem M., Addou A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource technology*. 2008. Vol. 99. №17. P. 8441–8444.

146. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Климова Г.М., Панасевич А.А. Исследование сорбции метиленового голубого на слоистых силикатах. *Укр. хим. журн.* 1979. Т. 45. №5. С. 420–424.

147. Lowell S., Shields J.E., 3rd ed. Powder surface area and porosity. Kluwer (reprinted- London: Chapman & Hall). 1998. 252 pp.

148. Хохлова Т.Д., Тхи Х.Л. Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже. Вестник МГУ, Серия 2, Химия. 2007. Т. 48. №3. С. 157–161.

149. Pittman C.U., He G.-R., Wu B., Gardner S.D. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine. *Carbon*. 1997. Vol. 35. № 3. P. 317–331.

150. Bordun I., Ptashnyk V., Sadova M., Ultrasound modification of carbon materials for the capacitors of double electric layer. *Acta facultatis studiorum humanitatis et naturae universitatis Presoviensis*, 43,197, (2016).

151. 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.

152. Пташник, В.В. Екологічно безпечні технології одержання промислових водних розчинів з використанням електрохімічної активації: дисертація на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук. Суми: СумДУ, 2014. 159 с.

153. Бордун І.М., Пташник В.В., Велигорська М.В., Садова М.М., Швець Р.Я. Спосіб модифікації нанопористого вугільного матеріалу для суперконденсаторів. 2013. Патент UA № 78472.

154. Gerischer H., McIntyler R., Scherson D., Storck W. Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements. *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91. 1930 p.

155. Gryglewicz G., Machnikowski J., Lorenc-Grabowska E., Lota G., Frackowiak E. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. 1197 p.

156. Авраменко Т.Г., Хуторянская Н.В., Михалюк О.В., Иваненко Е.А., Рево С.Л. Структурные и сорбционные характеристики нанопористых углеродных материалов. *Электронная обработка материалов*. 2016. Т.52. №4. С. 1–6.

157. Олемской А И, Флат А Я Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды. *УФН*. 1993. Т.163. №12. С. 1–50.

158. Beaucage G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 134–146.

159. Stoynov Z. B., Grafov B. M., Savvova-Stoynova B., Elkin V. V., *Electrochemical impedans*. Nauka, Moscow, 1991.