

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

ДУПЛЯК ІВАН ЯРОСЛАВОВИЧ

УДК 53.09:621.311.6

ЙОДИД- І БРОМІД-ДОПАНТНА МОДИФІКАЦІЯ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦІВ  
ТА ПОЛІАНІЛІНУ ДЛЯ ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРІВ

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка», МОН України, м. Львів.

**Науковий керівник:** **Бахматюк Богдан Петрович**, кандидат хімічних наук, доцент кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства, Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, Національний університет «Львівська політехніка»,

**Офіційні опоненти:**

- **Круковський Семен Іванович**, доктор технічних наук, старший науковий співробітник, начальник відділу (Науково-виробниче підприємство «Карат»);
- **Рево Сергій Лукич** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач науково-дослідної лабораторії «Фізика металів та кераміки», кафедри фізики металів (Київський національний університет імені Тараса Шевченка);

Захист відбудеться 6 квітня 2017 року о 14<sup>30</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, ауд. 124 головного корпусу).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий « 3 » березня 2017р.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради,  
доктор фізико-математичних наук, професор



Д.М. Заячук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### **Актуальність теми.**

Останнє десятиліття характеризується інтенсивним розвитком досліджень для розв'язання енергетичної кризи. Розроблення високоефективних джерел живлення є важливою складовою вирішення цього завдання.

Електрохімічні суперконденсатори мають суттєві переваги перед акумуляторами за значеннями питомої потужності і кількості циклів «заряд-розряд», але володіють меншою питомою енергією. Конденсатори з подвійним електричним шаром симетричної конфігурації, принцип дії яких заснований на процесах поляризації – деполіризації об'ємного заряду подвійного електричного шару межі розділу високорозвиненої нанопористої поверхні блокуючого електрода з електролітом не здатні забезпечити достатньо високі ємності, необхідні для сучасної портативної техніки, на відміну від систем електрохімічних суперконденсаторів несиметричної конструкції в яких використовується один з відомих електродів ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NiOOH}$ ,  $\text{Zn}$ ), зворотних щодо фарадеївських процесів. Використання таких систем дозволяє в 5 разів підвищити ємність в порівнянні з симетричними системами, а реалізація механізму псевдоємнісного накопичення заряду може збільшити в 200 разів ємність в порівнянні з ємністю подвійного електричного шару.

Нами проведено два напрямки модифікації вуглецевих матеріалів та поліаніліну - йодид- і бромід-допантна. В результаті такої модифікації утворюються тверді фази, які забезпечують процеси псевдоємнісного накопичення енергії. Такі робочі електроди забезпечують високі ємнісні та енергетичні показники, а також високу потужнісну спроможність.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертація виконувалася відповідно до наукового напрямку кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка» «Створення нанорозмірних матеріалів з фізичними характеристиками, які забезпечують практичне використання їх в техніці, зокрема, сучасній електроніці», яку виконували відповідно до тематики науково дослідних робіт «Нанотехнології і наноматеріали для потреб електроніки та високоємних накопичувачів енергії» (№ державної реєстрації 0114U001695).

### **Мета і задачі дослідження.**

Метою роботи є розроблення способів йодид- та бромід-допантної модифікації нанопористих вуглецевих матеріалів і поліаніліну, з'ясування основних їх

властивостей з метою докорінного підвищення енерго-потужнісних параметрів пристроїв псевдоємнісного накопичення енергії.

Для досягнення мети необхідно вирішити такі задачі:

- встановити електродний потенціал розблокування поверхні, зворотність процесу допування йоду мікропористим активованим вуглецевим матеріалом і визначити основні термодинамічні функції процесу допування йоду мікропористим активованим вуглецевим матеріалом з питомою поверхнею 1600 - 1900 м<sup>2</sup>/г;
- побудувати та порівняти теоретичні і експериментальні ізотерми адсорбції – десорбції, а також залежності питомої псевдоємності від фракційного покриття поверхні та визначити параметр міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі;
- провести імпедансний аналіз і моделювання еквівалентних електричних схем процесів допування йоду активованих вуглецевих матеріалів та поліаніліну;
- дослідити залежності розрядних питомих енергетичних показників від потужностей та визначити їх максимальні теоретичні значення;
- дослідити ефективність циклювання електрода на основі активованого вуглецевого матеріалу в системі псевдоємнісного накопичувача енергії;
- вивчити вплив допуючого аніона на розрядну питому ємність поліаніліну.

**Об'єкт дослідження** – нанопористі активовані вуглецеві матеріали і поліанілін, а також їх межа розділу з йодидним та бромідним середовищами.

**Предмет дослідження** – взаємозв'язок умов і ступеня йодид- та бромід-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів і поліаніліну, їх властивостей з перебігом фізико-хімічних процесів псевдоємнісного накопичення електричної енергії.

**Методи досліджень:** термодинамічний метод електрорушійної сили, імпедансна спектроскопія, хронопотенціометрія, вольтамперометрія.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У результаті виконання роботи отримано такі наукові результати:

- вперше показано, що процес йодид-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів відбувається при від'ємних значеннях енергії Гіббса,  $\Delta G < 0$  утворення фази СІ при додатній ентальпії і надвисокій додатній зміні ентропії, що забезпечує високу густину псевдоємнісного накопичення енергії. При бром-допантній модифікації значення  $\Delta G < 0$  відповідають значно меншому вмісту галогену у фазі - СBr<sub>0,1</sub>. На відміну від йоду цей адсорбат при анодній

поляризації може включати додатковий бром, формуючи стабільні фази  $\text{CBr}_{0,12}$  і  $\text{CBr}_{0,2}$  з вищими значеннями зміни енергії Гіббса, а отже забезпечує вищі значення розрядної напруги;

- вперше встановлено, що йодид-допантна модифікація нанопористих активованих вуглецевих матеріалів з бімодальною пористою структурою забезпечує процес псевдоємнісного накопичення з надвисокими значеннями питомої псевдоємності у макропорах  $4,5 \text{ Ф/м}^2$  та у мікропорах  $8,32 \text{ Ф/м}^2$ ;
- вперше з'ясовано, що процес йодид- та бромід-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів відбувається при значенні параметра міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі в межах від -1 до 1,6;
- доведено, що кінетика формування адсорбційного шару в межах до  $5,7 \text{ А/г}$  при йодид-допантній модифікації не впливає на енергетично-потужнісні параметри псевдоконденсатора;
- вперше встановлено, що використання йоду і броду, як допанта, забезпечує, на відміну від легуючих елементів іншого класу, більш як двохкратне зростання густини делокалізованих домішкових станів, що і викликає підвищення, в середньому, в 2,4-2,6 разів розрядну питому ємність поліаніліну в системі псевдоконденсатора.

### **Практичне значення одержаних результатів:**

- активований вуглецевий матеріал після йодид-допантної модифікації забезпечує великі значення розрядної питомої ємності у  $1020 \text{ Кл/г}$  при високих потужностях до  $7,3 \text{ Вт/г}$ , та високе середнє значення питомої енергії у  $1311 \text{ Дж/г}$  при потужності до  $5,7 \text{ Вт/г}$ , що є вищими відносно систем відомих на ринку;
- йодид-допантна модифікація активованого вуглецевого матеріалу забезпечує добру стабільність розрядної питомої ємності у  $1065 \text{ Кл/г}$  протягом 1000 циклів, із високою кулонівською ефективністю процесу, що не поступається системам відомих на ринку, а опір стадії перенесення заряду зменшується від  $8,8 \text{ Ом}$  на першому циклі до  $3,5 \text{ Ом}$  на тисячному циклі, що збільшує потужнісну спроможність псевдоконденсаторів;
- розроблено гібридний суперконденсатор з катодом на основі поліаніліну із значенням питомої електричної ємності до  $300 \text{ А} \times \text{год/кг}$ , що майже вдвічі більше відомих світових аналогів, при значно більшому струмовому навантаженні;
- встановлено, що запропонована бромід-допантна модифікація мікропористого активованого вуглецевого матеріалу підвищує розрядну напругу, що призводить до значного зростання питомої енергії до  $2245 \text{ Дж/г}$ , що перевищує

аналогічне значення для відомих систем у 1,5 рази, при цьому забезпечує високі питомі розрядні електричні ємності у 1336 – 1512 Кл/г.

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати дисертаційної роботи, опубліковані у співавторстві, отримані за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи. Автором особисто досліджено параметри асиметричного електрохімічного конденсатора [1]. Досліджено ємнісно-потужнісні характеристики бімодального активованого вуглецевого матеріалу [2]. Встановлено механізм, та основні параметри йодид- та бромід-допантної модифікації поліаніліну [4]. Проведено імпедансний аналіз [5,10], досліджено механізм [3,11] та ефективність використання процесу [7,9] йодид-допантної модифікації активованого вуглецевого матеріалу для пристроїв псевдоємнісного накопичення енергії. Визначено термодинамічні параметри процесу йодид-допантної модифікації [8]. Досліджено механізм та ефективність використання процесу бромід-допантної модифікації активованого вуглецевого матеріалу для пристроїв псевдоємнісного накопичення енергії [6]. В роботі [12] автором розроблено алгоритм програми, та написано код програми.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи представлено на таких конференціях:

- VII міжнародна наукова конференція “Релаксаційно-, нелінійно- та акустооптичні процеси, матеріали та методи їх отримання” (Луцьк – Шацькі озера, 2014);
- I міжнародна конференція, «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (Луцьк– Шацькі озера, 2015);
- науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (Львів, 2015).

**Публікації.** За результатами досліджень опубліковано 12 праць, серед яких: 6 наукових статей у наукових фахових виданнях України з них 3 у виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, один патент на корисну модель України, один сертифікат права власності на програмне забезпечення, чотири тези доповідей на конференціях, у тому числі дві міжнародні.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається з вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку. Повний обсяг дисертації становить 148 сторінок друкованого тексту, який включає: 77 рисунків, 12 таблиць, список використаних джерел з 118 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт і предмет досліджень, розкрито новизну та практичне значення отриманих результатів, визначено особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У **першому розділі** проведено аналіз сучасних пристроїв накопичення енергії, досліджено взаємодію йоду та бромю із вуглецем та можливість використання цієї взаємодії для пристроїв накопичення електричної енергії.

Встановлено, що взаємодія йоду з вуглецевими матеріалами відбувається з малим значенням ступеня перенесення заряду за механізмом фізичної мономолекулярної адсорбції. З бромом взаємодія цих матеріалів відбувається з істотним вкладом перенесення заряду. Дані малокутового рентгеноструктурного аналізу, рентгенівської енергетичної дисперсії, раманівської спектроскопії мікропористого активованого вуглецю з сорбованим йодом сигналізують про утворення поверхневої сполуки йод-вуглець.

Показано, що досягнення високого псевдоємнісного заряду з розчинів йодидів й бромідів, а також висока ефективність роботи електрода в системі гібридного суперконденсатора суттєво залежить від термодинамічних, кінетичних параметрів процесу, особливостей механізму, величини доступної поверхні пор і електронної будови активованого вуглецевого матеріалу.

Встановлено, що найвище практичне значення питомої розрядної ємності для поліаніліну досягає  $170 \text{ А} \times \text{год} / \text{кг}$ , а отже допований поліанілін є перспективним матеріалом для псевдоконденсаторів.

Обґрунтовано перспективність досліджень допущання йодом й бромом активованого вуглецевого матеріалу і поліаніліну для підвищення питомих енергетичних, ємнісно-потужнісних показників й ефективності роботи електродів на їх основі в системі гібридного суперконденсатора.

У **другому розділі** описані основні методики дослідження параметрів допованих активованих вуглецевих матеріалів, ємнісно-потужнісних характеристик, визначення кінетичної оборотності та основних термодинамічних параметрів процесу йодид- і бромід-допантної модифікації.

В дисертації досліджено мікропористі активовані вуглецеві матеріали з великою питомою поверхнею  $1600\text{-}1900 \text{ м}^2/\text{г}$  і активований вуглецевий матеріал з питомою поверхнею  $1076 \text{ м}^2/\text{г}$  бімодальної пористої структури, які за розмірами пор є повністю доступні для адсорбції йодом і бромом.

Для дослідження ємнісних, енергетичних, потужнісних характеристик, визначення ефективності циклу, побудови залежності псевдоємності від фракційного покриття поверхні використовувався метод гальваностатичного заряду-розряду, який ґрунтується на аналізі зміни електродного потенціалу у часі при контрольованому постійному значенні сили струму.

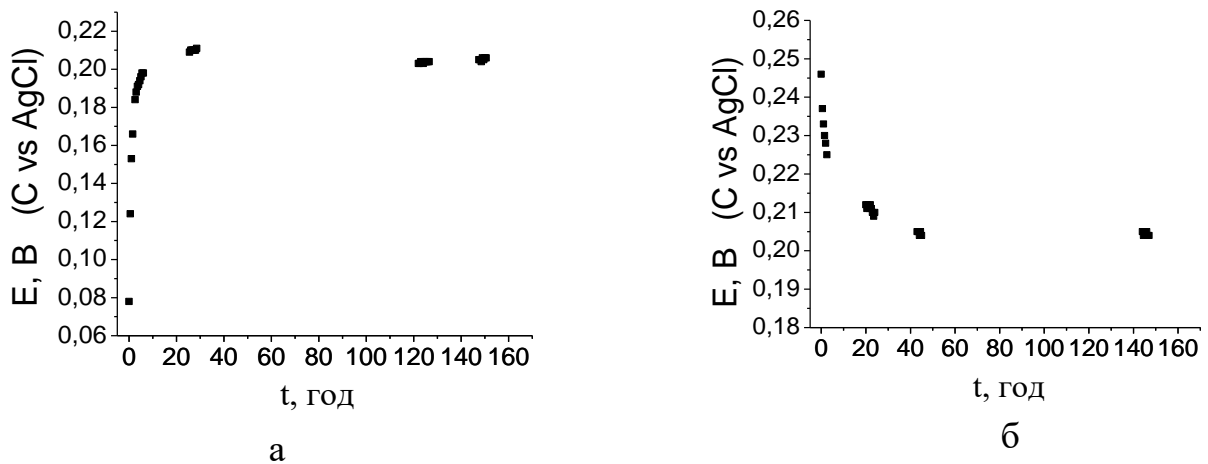
За допомогою методу циклічної вольтамперометрії, або ж потенціодинамічного циклювання, визначають циклічні залежності значення сили струму від потенціалу  $E$  при його лінійній розгортці за одиницю часу. Циклічна вольт-амперометрія з лінійною швидкістю розгортки напруги дає суттєву інформацію про межу напруг

протікання псевдоємнісного процесу і його зворотність, та про потенціали редокс-процесів.

Вимірювання частотної залежності імпедансу дозволяє вивчити ємнісні і кінетичні параметри, шляхом визначення параметрів еквівалентних електричних схем, а отже отримати суттєву інформацію про енергетичні і потужнісні характеристики процесу, який відбувається на електроді. Основним завданням методу імпедансної спектроскопії було визначення, за допомогою комп'ютерної параметричної ідентифікації, параметрів еквівалентних електричних схем побудованих до відповідної імпедансної моделі. Дані параметри відображають основні властивості досліджуваного процесу.

Метод електрорушійної сили ґрунтується на розрахунку значень енергії, ентальпії і ентропії процесу, на основі визначеного температурного коефіцієнта електрорушійної сили, шляхом аналізу залежності електрорушійної сили від температури. Метод електрорушійної сили, як спосіб розрахунку вільної енергії, ентальпії і ентропії реакції, коли вона протікає електрохімічним шляхом в гальванічному елементі є простим та більш точним в порівнянні з класичними калориметричними вимірюваннями.

**У третьому розділі** досліджено механізм процесу йодид-допантної модифікації мікропористих активованих вуглецевих матеріалів. Встановлено ефективність та зворотність процесу. Розроблено еквівалентну електричну схему межі розділу поверхневого адсорбату з електролітом. Досліджено вплив густини струмового навантаження, в межах від 0,86 А/г до 6,86 А/г, на питомі енергію, ємність, потужність, а також досліджено зворотність утворених твердих фаз.



*Рис. 1. Хронопотенціограми вихідного вугілля (а) і хронопотенціограми вугілля після поляризації до  $\theta = 0,2$  (б) записані відносно хлорсрібного електроду порівняння в йодидному середовищі.*

Результати отриманої хронопотенціограми (рис. 1. а) свідчать що вихідне вугілля, експоноване в йодидному середовищі впродовж практично 26 годин, зсуває свій рівноважний потенціал в додатню (відносно хлор-срібного електроду порівняння) область від 0,08 до 0,21 В і надалі на цьому значенні стабілізується. Після поляризації вугільного електроду впродовж часу, що відповідає фракційному покриттю поверхні  $\theta = 0,2$  (рис. 1. б) потенціал зріс від 0,21 до 0,25 і під час релаксації за 43 години опустився знову до 0,21 і стабілізувався на цьому значенні.



Аналогічна ситуація спостерігалася і для значень  $\theta = 0,4$ ;  $\theta = 0,6$ ;  $\theta = 0,8$ ;  $\theta = 1,0$  за винятком майже удвічі меншого часу релаксації до значення 0,21 В.

Досліджуване вугілля у застосованому йодидному середовищі спонтанно сорбує з нього йод у кількості  $\theta = 0,65$  (у випадку лінійності ділянки ізотерми адсорбції до насичення), яка забезпечує формування адсорбату формули  $CI_{0,65}$ . Він не може рівноважним чином адсорбувати більшу кількість йоду. Надалі участь у анодній поляризації бере адсорбат  $CI_{0,65}$ , який може включати нерівноважним чином йод, без формування стабільних високойодистих фаз.

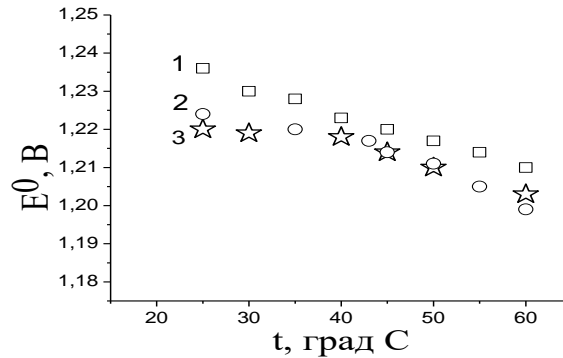


Рис. 2. Температурні залежності електрорушійної сили системи молекулярного накопичувача енергії в зарядженому стані: АВМ1 допований гальваностатично (1), АВМ1 допований з розчину (2), АВМ2 допований з розчину (3).

Отримані залежності електрорушійної сили від температури (рис. 2.) для процесу допування йодом активованих вуглецевих матеріалів “Norit DLC Super 30” (АВМ1) і “Norit DLC Supra 30” (АВМ2) показують ентальпійний і ентропійний вклад до вільної енергії Гіббса процесу при домінуванні останнього, що є типовим для процесу адсорбції за Фрумкіним.

Таблиця 1.

Значення термодинамічних параметрів процесу йодид-допантної модифікації при 298 К.

Матеріал	$\Delta G_{\text{пр.}}^0$ , кДж	$\Delta H_{\text{пр.}}^0$ , кДж	$\Delta S_{\text{пр.}}^0$ , Дж/К
АВМ1(гальван.)	-119,255	-137,082	-59,821
АВМ2 (розчин $Zn[I_3]_2$ )	-119,255	-135,357	-54,032
АВМ2 (розчин $Zn[I_3]_2$ )	-116,747	-138,599	-73,329

Визначені значення зміни вільної енергії Гіббса (таб. 1.) процесу йодид-допантної модифікації  $\Delta G_{\text{пр.}}^0 = -119,255$  кДж і  $\Delta G_{\text{пр.}}^0 = -116,747$  кДж є достатні для її практичного використання, а від’ємні значення ентальпії відповідають екзотермічному процу.

Гальваностатичні і вольтамперометричні дослідження показують майже повне фракційне покриття поверхні АВМ1. Подібність розрядних кривих зразків допованих з розчину та отриманих електрохімічно (рис. 3.), а також їх близькі термодинамічні параметри свідчать про однаковий продукт взаємодії йоду з вуглецем  $C^*I$ .

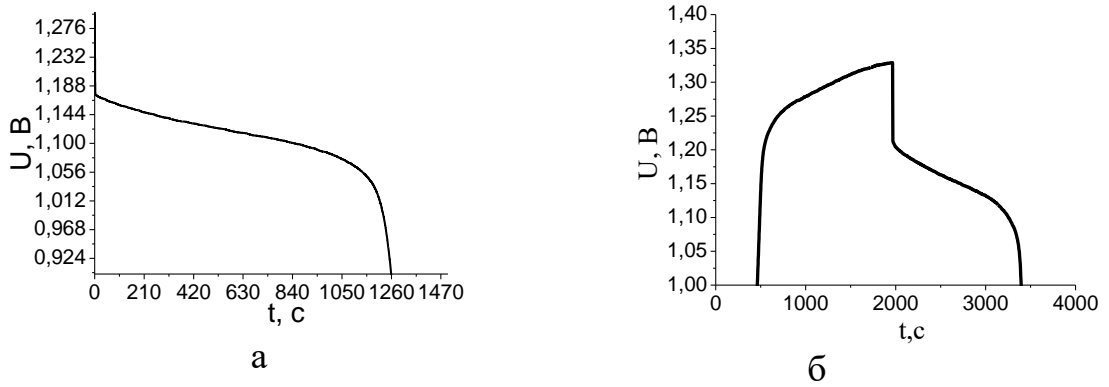


Рис. 3. Гальваностатичний розряд АВМ1 при  $i = 1 \text{ A/g}$  після 1,5 год. експозиції в  $I_3$  (а) і його гальваностатичний цикл при  $i = 1 \text{ A/g}$  (б).

Для визначення впливу кінетики процесу на механізм допування йодом пористої поверхні активованого вуглецевого матеріалу через зміну фракційного покриття поверхні і параметра міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі ( $g$ ), було побудовано залежності питомої псевдоємності від фракційного покриття атомів йоду поверхні активованого вуглецевого матеріалу (рис. 4).

Отримані гальваностатичні розрядні залежності на струмових навантаженнях від  $0,86 \text{ A/g}$  до  $6,86 \text{ A/g}$  характеризуються: а) високим фракційним покриттям нанопористої структури АВМ1 в одиницях  $\theta$  від  $0,8-0,99$ ; б) відносно невеликими значеннями параметру  $g$  для процесу допування йоду на нанопористій поверхні АВМ1 за Фрумкіним від  $0,25$  до  $1,6$ .

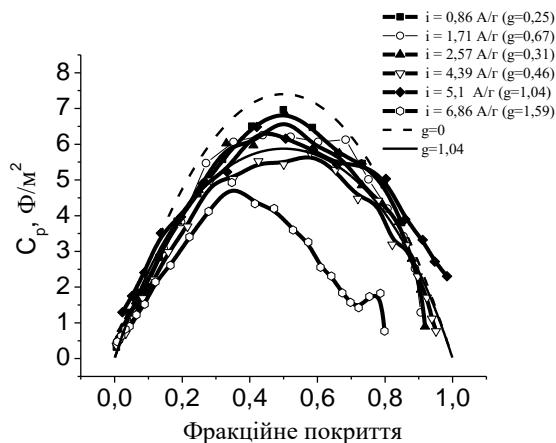


Рис. 4. Залежності питомої псевдоємності активованого вуглецевого матеріалу від фракційного покриття йодом його поверхні для гальваностатичних розрядів при різних струмових навантаженнях.

Порівняння теоретичних і експериментальних залежностей (рис. 4) вказує, що досліджений процес допування йоду нанопористої поверхні АВМ1, можна віднести до адсорбції за Фрумкіним з параметром міжатомної взаємодії  $g = -0,88$  з досягненням майже повного фракційного покриття поверхні АВМ1.

Високе середнє значення розрядної енергії  $W \approx 1311 \text{ Дж/г}$  (рис. 5.) активованого вуглецевого матеріалу допованого йодом, що складає  $87\%$  від максимального значення  $1510 \text{ Дж/г}$  на потужностях  $1-5,4 \text{ Вт/г}$ , визначаються

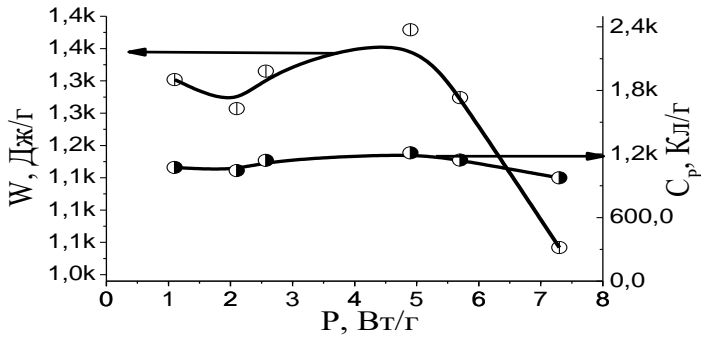


Рис. 5. Залежності питомих розрядних енергії і ємності активованого вуглецевого матеріалу від потужності.

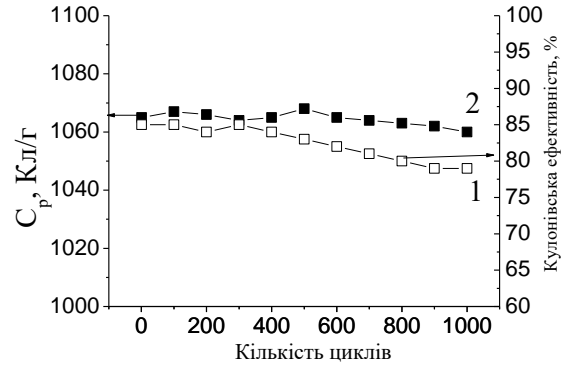


Рис. 6. Залежності змін кулонівської ефективності циклювання (1) і розрядної питомої ємності (2) від кількості циклів активованого вуглецевого матеріалу.

параметрами процесу допування йоду (фракційним покриттям і параметром міжатомної взаємодії).

Для дослідження зворотності утворених твердих фаз та ефективності їх використання для пристроїв псевдоємнісного накопичення енергії було проведено 1000 циклів допування-дедопування йодом активованого вуглецевого матеріалу АВМ1.

Допований йодом АВМ1 показує добру стабільність розрядної питомої ємності 1065 Кл/г – 1064 Кл/г протягом 1000 циклів в дослідженій системі, а кулонівська ефективність процесу дещо зменшується від 85 % до 79% (Рис. 6). Це свідчить про високозворотність твердих фаз утворених внаслідок йодид допантної модифікації.

Опір поляризації протягом 1000 циклів допування-дедопування йодом АВМ1 зменшується від 8,8 Ом після першого циклу до 7,1 Ом після 500 циклу і 3,5 Ом після 1000 циклу (рис. 7.), при цьому допований електрод характеризується більшою в 43 рази псевдоємністю  $7,2 \text{ Ф/м}^2$  ( $10^{-3} \text{ Гц}$ ), яка майже співпадає з максимальною теоретичною псевдоємністю йоду  $7,4 \text{ Ф/м}^2$ .

Все це говорить про високу ефективність роботи пористої матриці активованого вуглецевого матеріалу протягом 1000 циклів.

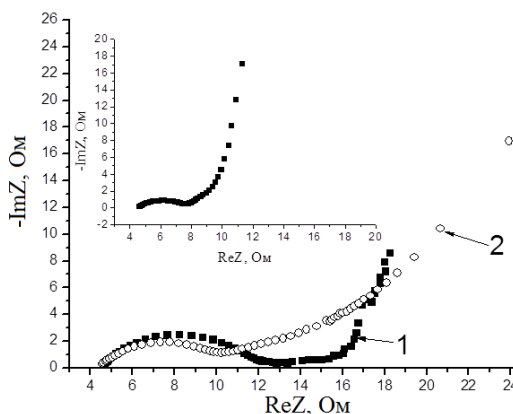


Рис. 7. Діаграми Найквіста для 1(1), 500(2) і 1000- го (вставка) циклів електродів активованого вуглецевого матеріалу.

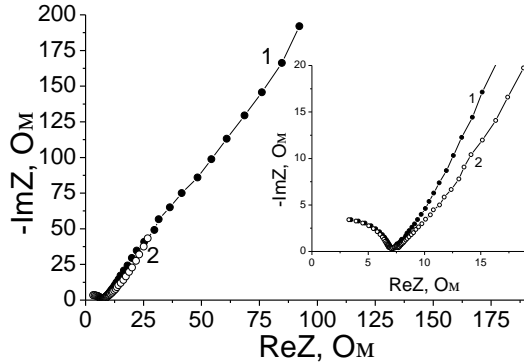


Рис. 8. Діаграми Найквіста електродів АВМ1 при  $E = 0,34 \text{ В}$  (1),  $E = 0,4 \text{ В}$  (2).

пропорційним до ємності. Це добре проілюстровано на рис. 8, майже чотириразовим зменшенням  $\text{Im}Z$  при  $10^{-3} \text{ Гц}$  (крива 2) поляризованого електрода до  $0,4 \text{ В}$  в порівнянні з вихідним зразком (крива 1).

Частотні залежності псевдоємності для всіх випадків досліджених матеріалів характеризуються лавиноподібним наростанням ємності при найменших частотах близьких до  $10^{-3} \text{ Гц}$  (рис. 9.), при цьому перехід до процесу допущання йоду при анодній поляризації електрода до максимального потенціалу супроводжується зростанням псевдоємнісного заряду електрода АВМ1 при  $E = 0,5 \text{ В}$  в 67 разів в порівнянні з вихідним електродом.

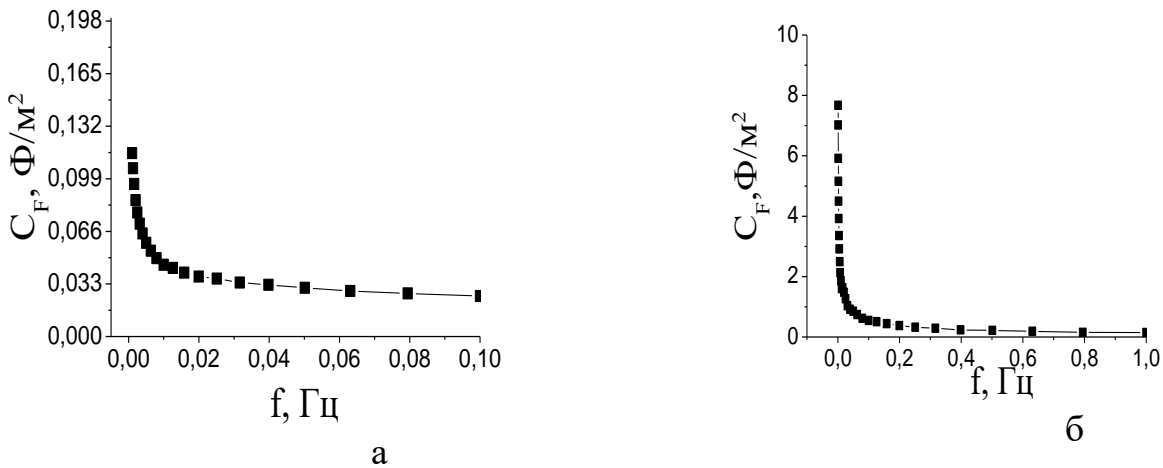


Рис. 9. Частотні залежності ємності АВМ1 при  $E = 0,34 \text{ В}$  (а),  $E = 0,5 \text{ В}$  (б).

На побудованих за отриманими даними  $C_F$  на частоті  $10^{-3} \text{ Гц}$  залежностях питомої псевдоємності від електродного потенціалу (рис. 10) видно майже однакове максимальне значення  $C_F = 7,7 \text{ Ф/м}^2$  для АВМ1 і  $C_F = 7,5 \text{ Ф/м}^2$  для АВМ2, а значення питомої псевдоємності для бімодального активованого вуглецевого матеріалу склало  $12,7 \text{ Ф/м}^2$  при  $E = 0,46 \text{ В}$ .

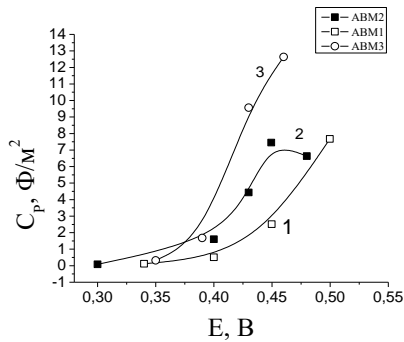


Рис. 10. Вольт-фарадні залежності АВМ1(1), АВМ2(2) і АВМ3 (3).

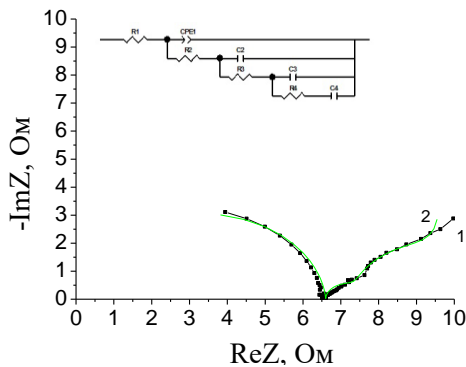


Рис. 11. Діаграми Найквіста АВМ1 експериментальна (1), модельна (2) та еквівалентна електрична схема (вставка) при  $E = 0,5$  В.

Моделювання отриманих імпедансних даних за лінійними трансмісійними еквівалентними електричними схемами з розподілом за розміром пор, дає добре співпадіння з експериментальними даними, як це показано на рис. 11. Визначені параметри еквівалентної електричної схеми (таб. 2.) показують великі значення загального питомого псевдоємнісного заряду активованого вуглецевого матеріалу від  $0,08 - 8,7 \text{ Ф/м}^2$  і постійна часу  $\tau$  змінюється від 5 до 187 с. Розрахований час розряду максимально зарядженого електрода АВМ1 до  $E = 0,5 \text{ В}$  буде дорівнювати постійній часу всієї активної пористої структури  $\tau = 220$  с. І це відбувається при невеликих значеннях поляризації електрода  $\Delta E = 0,15 - 0,16$  В. А великий псевдоємнісний заряд при малій поляризації електрода буде забезпечувати великі питомі енергетичні характеристики електрода на основі активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора.

Таблиця 2.

Параметри еквівалентної електричної схеми АВМ1.

E, В	$R_F$ , Ом	$\tau_2$ , с	$C_2$ , Ф	$\tau_3$ , с	$C_3$ , Ф	$\tau_4$ , с	$C_4$ , Ф	$C_T$ , $\text{Ф/м}^2$
0,34	8,3	5	0,27	70,2	0,4	-	-	0,08
0,40	8,3	10	1	48,6	1,6	-	-	0,3
0,45	6,3	45	3,6	121	15,6	-	-	2,4
0,50	5,8	18	2,3	15	14	187	53	8,7

Добре співпадіння експериментальних даних з модельними відповідної лінійної трансмісійної еквівалентної схеми з розподілом за розмірами пор і визначення параметрів цієї схеми дозволяє визначити здатність електродів на основі активованого вуглецевого матеріалу з мікропористою і бімодальною структурою до високих питомих енергетичних і потужних характеристик. Так наприклад анодна поляризація відбувається: а) із збільшенням питомих ємностей від  $0,08 \text{ Ф/м}^2$  до  $9,6 \text{ Ф/м}^2$  при малій поляризації електрода  $\Delta E = 0,15$  В для АВМ1; б) при малих

значеннях  $\tau$ , що змінюються від 1 до 192,8 с для АВМ2, АВМ1  $\tau$  змінюється від 5 до 172 с, а для АВМ3 від 0,000023 до 43 с.

Адсорбовані в розчині  $Zn[I_3]_2$  зразки мікропористого активованого вуглецевого матеріалу досягають максимальних потенціалів 0,55 В з великими псевдоємностями на частоті  $10^{-3}$  Гц  $C_F = 8,5 \text{ Ф/м}^2$  (АВМ1) і  $C_F = 8,1 \text{ Ф/м}^2$  (АВМ2) та отриманими за даними моделювання  $C_F = 8,8 \text{ Ф/м}^2$  (АВМ1) і  $C_F = 7,01 \text{ Ф/м}^2$  (АВМ2). Дані моделювання для кожної ланки представлені у вигляді перехідного часу мають значення  $\tau_2 = 315$  с і  $\tau_3 = 82$  с (АВМ1) і  $\tau_2 = 182$  с і  $\tau_3 = 61$  с (АВМ2).

Імпедансного аналізу активованого вуглецевого матеріалу і моделювання відповідних еквівалентних електричних схем при його анодній поляризації дозволяють вважати їх перспективними матеріалами для створення гібридного суперконденсатора з високими ємнісними і потужними характеристиками.

У четвертому розділі досліджено кінетичні властивості, та механізм бромід-допантної модифікації активованого вуглецевого матеріалу.

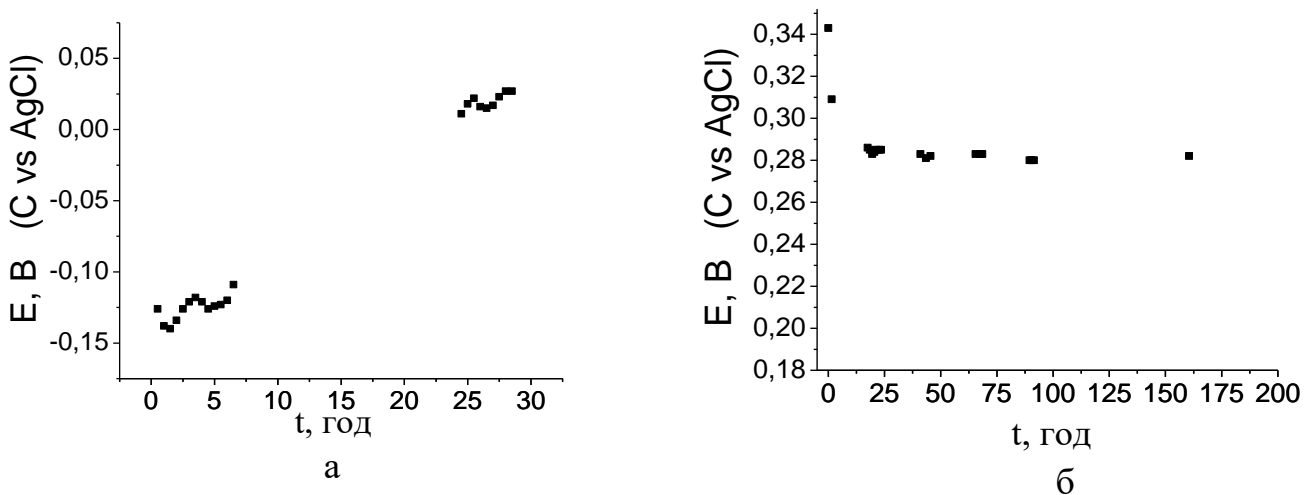


Рис.12. Хронопотенціограми вихідного вугілля (а) і хронопотенціограми вугілля після поляризації до  $\theta = 1$  (б) записані відносно хлорсрібного електроду порівняння в 25% водному розчині  $ZnBr_2$ .

Вихідне вугілля (при  $\theta = 0$ ), експоноване в бромідному середовищі, як слідує з отриманої хронопотенціограми (рис. 12. а), впродовж практично 25 годин (майже так, як і для йодидного) зсуває свій рівноважний потенціал в додатню (відносно хлор-срібного електроду порівняння область) від -0,13 до +0,03 В і надалі на цьому значенні стабілізується. Після поляризації вугільного електроду впродовж часу, що відповідає  $\theta = 0,2$  потенціал зріс від +0,03 В до +0,36 В і під час релаксації опустився до +0,10 і стабілізувався на цьому значенні. Після поляризації впродовж часу, що відповідає  $\theta = 0,4$  потенціал зріс від +0,10 В до +0,34 і під час релаксації опустився до стабільного потенціалу у +0,15. Аналогічне зростання потенціалу можна було спостерігати аж до потенціалу у +0,28 при  $\theta = 1$  (рис. 12. б).

У випадку бромідного середовища, досліджуване вугілля спонтанно сорбує з електроліту Br у кількості  $\theta = 0,1$  (у випадку лінійності ділянки ізотерми адсорбції до насичення), яка забезпечує формування адсорбату формули  $CBr_{0,1}$ . Але на відміну від йоду цей адсорбат при анодній поляризації може рівноважним чином

включати додатковий бром, формуючи стабільні фази  $СВr_{0,12}$  і  $СВr_{0,2}$  з вищими рівноважними потенціалами відповідно +0,10; +0,15 В. Водночас електрод поляризується великою кількістю нерівноважного броду.

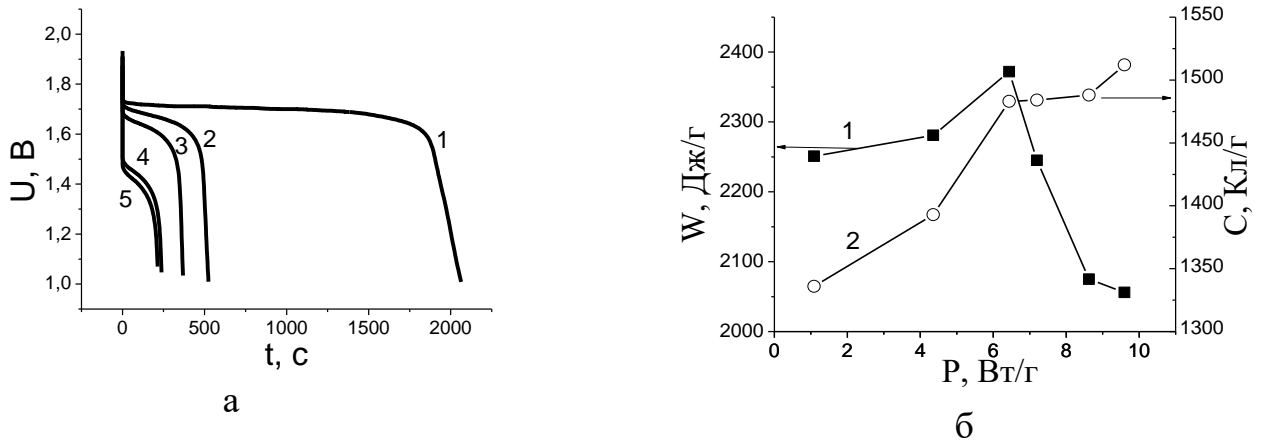


Рис. 13. (а) Гальваностатичний розряд АВМ1 при  $i_p = 5 \text{ мА/см}^2$  (1),  $i_p = 20 \text{ мА/см}^2$  (2),  $i_p = 40 \text{ мА/см}^2$  (3),  $i_p = 45 \text{ мА/см}^2$  (4),  $i_p = 50 \text{ мА/см}^2$  (5). (б) АВМ1 в системі гібридного суперконденсатора: залежність Рагоні (1) і залежність ємності від потужності (2).

Процес допування бромом мікропористого АВМ1 забезпечує високі питомі розрядні електричні ємності 1336 – 1512 Кл/г при струмових навантаженнях від 5 мА/см<sup>2</sup> до 50 мА/см<sup>2</sup> (рис. 13).

Залежність Рагоні (рис. 13. б, крива 1), що побудована за даними гальваностатичного розряду (рис. 13. а.) показує досить високі енергетичні, ємнісні і потужнісні характеристики АВМ1. Збільшення питомої потужності від 1,1 Вт/г до 9,6 Вт/г приводить до незначного зменшення питомої енергії від 2251 Дж/г до 2056 Дж/г. І в той же час до збільшення питомої ємності від 1336 Кл/г (371 мА×год/г) до 1512 Кл/г (420 мА×год/г) (Рис. 13. б, крива 2), що в 2,5-2,8 рази

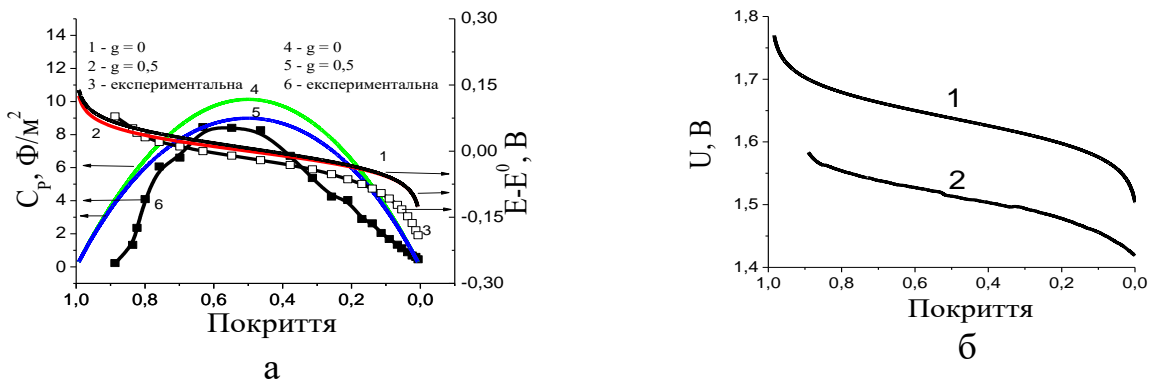


Рис. 14. АВМ1 в бромідному середовищі: (а) теоретична ізотерна адсорбції при  $g = 0$  (1),  $g = 0,5$  (2), і експериментальна ізотерна адсорбції при  $g = 0,5$  (3); теоретичні залежності  $C_n$  від  $\theta$ :  $g = 0$  (4),  $g = 0,5$  (5) і експериментальні залежності  $C_p$  від  $\theta$  при  $g = 0,5$  (6); (б) теоретичний гальваностатичний розряд ( $g = 0,5$ ) (крива 1) і експериментальний гальваностатичний розряд (2) при  $40 \text{ мА/см}^2$ .

перевищує добре відоме максимальне теоретичне значення питомої ємності 533 Кл/г літіймарганцевої шпінелі, що є класичним додатнім електродом сучасних літій-іонних батарей.

Процес добре описується моделлю адсорбції за Фрумкіним з малим параметром міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі  $g = 0,5$  (рис. 14. а). Теоретичне значення питомої псевдоємності бромиду складає  $10,1 \text{ Ф/м}^2$  при  $\theta = 0,5$  (рис. 14. а. крива 4). Порівняння експериментального значення  $C_p = 1488 \text{ Кл/г}$  з максимальним теоретичним значенням  $C_{\text{Br, макс}} = 1664 \text{ Кл/г}$  ( $\theta = 0,99$ ) показує досягнення високого фракційного покриття  $\theta = 0,89$  бромиду.

Це добре проілюстровано експериментальною ізотермою десорбції, рис. 14. а, крива 3. Побудована за даними гальваностатичного розряду ( $i_p = 40 \text{ мА/см}^2$ ). Залежність  $C_p$  від  $\theta$  має максимум  $C_p = 8,4 \text{ Ф/м}^2$  при  $\theta = 0,63$  (рис. 14. крива 6), який є значно менший від максимуму  $C_{\text{теор.}} = 10,1 \text{ Ф/м}^2$  при  $\theta = 0,5$  (рис. 14а. крива 4) теоретичної залежності при  $g = 0$ . Такі відхилення викликані впливом фактора  $g$  за моделлю адсорбції Фрумкіна.

Теоретична розрядна крива (рис. 14. б) була побудована з використанням виміряного значення гальванічної пари ( $E_{\text{РС}} = 1,77 \text{ В}$  для  $\theta = 0,9$ ) і  $\Delta E_{\text{теор.}} = 0,27 \text{ В}$  (рис. 14. а, крива 2). Теоретична питома енергія  $W_{\text{теор}}$  і відповідна до неї експериментальна  $W$  були розраховані за даними (рис. 14. б.). Вони мають значення  $W_{\text{теор.}} = 2682 \text{ Дж/г}$  і  $W = 2253 \text{ Дж/г}$ , відповідно. Отримане експериментальне значення питома енергія складає 84 % від теоретичного значення.

**У п'ятому розділі** досліджено вплив допуючого агента на питомі розрядні характеристики поліаніліну а системі псевдоємнісного накопичувача енергії.

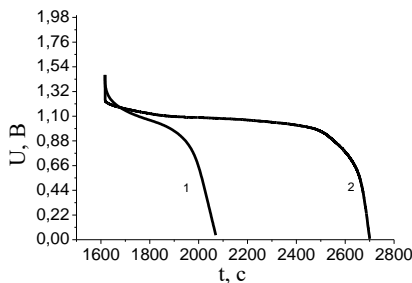


Рис. 15. Гальваностатичний розряд ( $i_p = 1 \text{ А/г}$ ) поліанілін сульфат з йодидним допуючим агентом (1) та без допуючого агента (2).

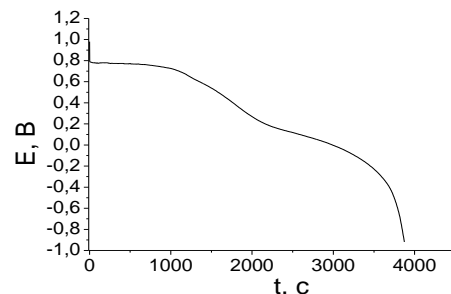


Рис. 16. Гальваностатичний розряд ( $i_p = 0,3 \text{ А/г}$ ) виміряний за трьохелектродною схемою матеріалу поліанілін бромід.

Встановлено, що використання йодидних і бромідних допуючих агентів підвищує в середньому в 2,4-2,6 разів розрядну питому ємність поліаніліну в системі псевдоємнісного джерела енергії (рис. 15).

Отримані розрядні питомі ємності 301-327  $\text{А}\times\text{год/кг}$  на розрядних густинах струму не менше  $0,5 \text{ А/г}$  перевищують більше як в 2 рази теоретично розраховану питому ємність  $148 \text{ А}\times\text{год/кг}$  переходу лейкомералдин- емералдин.

Гальваностатичний розряд при  $i_p = 0,3 \text{ А/г}$  (рис. 16.) записаний за трьохелектродною схемою вимірювання показує підвищення в два рази розрядної напруги електрода в розчині бромиду, в порівнянні з йодидними розчинами. При



цьому встановлено звичні переходи в процесі заряду та емеральдин – лейкоемаральдин під час розряду.

На основі отриманих даних було розроблено гібридний суперконденсатор з катодом на основі поліаніліну із значенням питомої електричної ємності у 289 Агод/кг, що в 1,7 разів більше існуючого прототипу, при цьому робоче струмове навантаження було збільшене у 3 рази.

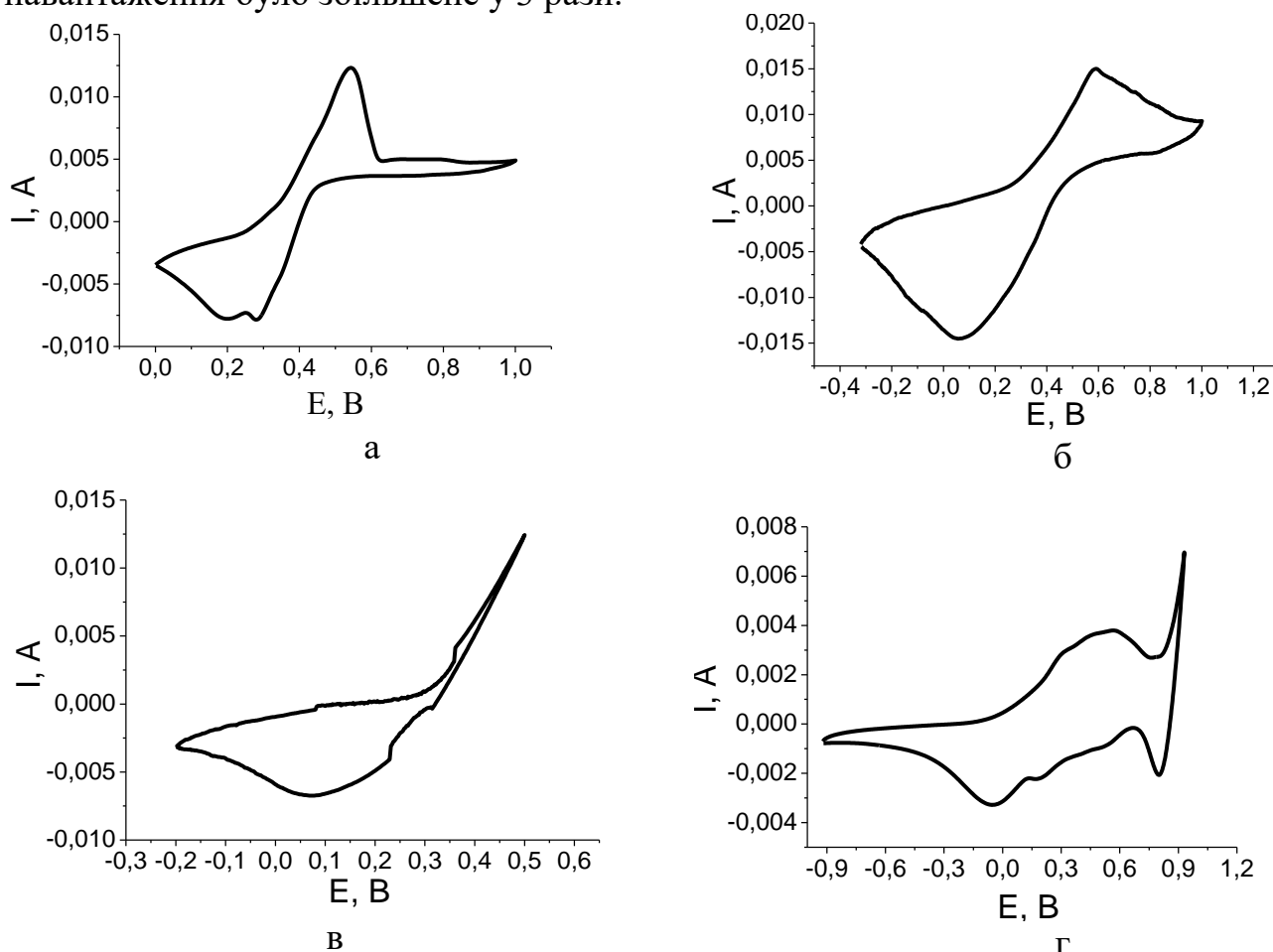


Рис. 17. Циклічні вольт-амперограми поліанілін сульфат(а), поліанілін хлорид (б), поліанілін йодид (в), поліанілін бромід (г) ( $\nu = 10^{-3} \text{ V/s}$ ).

На циклічній вольтамперограмі добре видно анодні максимуми при  $E$  від 0,5 В до 0,58 В, який відповідає переходу лейкоемаральдин-емеральдин і катодні піки оборотного переходу емеральдин – лейкоемаральдин (рис. 17. а,б) при  $E$ , що міняється від  $-0,06 \text{ В}$  до  $0,28 \text{ В}$ .

На циклічній вольтамперограмі поліанілін йодид (рис. 17. в) не спостерігається окремого максимуму при  $E^0 = 0,534 \text{ В}$  (відносно стандартного водневого електрода порівняння) виділення йоду у вільному стані та утворення окисно-відновної пари при  $E^0 = 0,545 \text{ В}$ , а на циклічній вольтамперограмі поліанілін бромід (рис. 17. г) добре видно максимум анодного струму при  $E = 0,92 \text{ В}$ . Він пов'язаний з утворенням окисно-відновної пари  $3\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$  при  $E^0 = 1,05 \text{ В}$ , та виділенням бромиду у вільному стані при  $E^0 = 1,087 \text{ В}$  і катодний пік при  $E = 0,8 \text{ В}$  перетворення бромиду до йонного стану.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

Вперше з єдиних позицій розроблені фізико-технологічні основи йодид- та бромід-допантної модифікації нанопористих вуглецевих матеріалів і поліаніліну як новітнього підходу до докорінного підвищення енерго-потужнісних параметрів пристроїв псевдоємнісного накопичення енергії та з'ясовані їх основні властивості. На базі розроблених науково обґрунтованих вирішень проблеми, вдосконалення наявних та створення нових ефективних матеріалів, запропоновані способи модифікації та виготовлені відповідні зразки з параметрами, що перевищують світовий рівень. При цьому отримано такі основні результати:

1. З'ясовано, що досліджуване вугілля сорбує йод у кількості  $\theta = 0,65$ , який забезпечує формування фази  $CI_{0,65}$ , який надалі бере участь у анодній поляризації. Він може включати нерівноважним чином йод, без формування стабільних високоїодистих фаз.

При бромід-допантній модифікації досліджуване вугілля сорбує Br у кількості  $\theta = 0,1$ , який забезпечує формування фази формули  $CBr_{0,1}$ . На відміну від йоду цей адсорбат при анодній поляризації може рівноважним чином включати додатковий бром, формуючи стабільні фази  $CBr_{0,12}$  і  $CBr_{0,2}$  з вищими рівноважними потенціалами. Водночас електрод поляризується великою кількістю нерівноважного броду.

2. Визначено основні термодинамічні функції процесу допування йоду з розчину  $Zn[I_3]_2$  мікропористого АВМ1, що характеризуються майже однаковими від'ємними значеннями вільної енергії Гіббса  $\Delta G_{пр}^0 = -119,3$  кДж і ентальпії  $\Delta H_{пр}^0 = -135,4$  кДж струмотворчого процесу з термодинамічними функціями процесу допування йоду. Отримані термодинамічні параметри струмотворчого процесу визначають максимальну теоретичну енергію та екзотермічний характер процесу. При цьому спостерігається домінуючий вклад етропійного члена  $TS^0(C^*I)$  до  $\Delta G_{ф}^0$  адсорбційної сполуки  $C^*I$ , а ентальпійний вклад визначає взаємодію йоду з матрицею активованого вуглецевого матеріалу через параметр  $g$ , що сигналізує про механізм фізичної адсорбції за Фрумкіним.

3. Отримано майже повне фракційне покриття нанопористої структури АВМ1 атомами йоду і високе фракційне покриття нанопористої структури АВМ1  $\theta = 0,89$  атомами броду в процесі допування, що забезпечує можливість досягнення великих розрядних значень ємності  $C_p = 1200$  Кл/г ( $C^*I$ ) і  $C_p = 1488$  Кл/г ( $C^*Br$ ) в системі гібридного суперконденсатора.

4. Показано, на основі порівнянь побудованих теоретичних ізотерм адсорбції і залежностей питомої псевдоємності від фракційного покриття поверхні з

відповідними експериментальними залежностями, що процес допування йоду й бромом активованого вуглецевого матеріалу можна розглядати в рамках моделі Фрумкіна. При цьому визначені значення параметра міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі мають відносно невеликі значення, що змінюються від -1 до 1,6, в порівнянні з іншими системами.

5. Встановлено, методом імпедансної спектроскопії, добру тенденцію спадання відносно невеликого фарадеївського опору в процесі заряду до 0,46-0,5В відносно водню і лавиноподібне підвищення питомої псевдоємності для всіх зразків. АВМ1 характеризується збільшенням питомої псевдоємності до  $7,7 \text{ Ф/м}^2$ , зменшенням опору від 8,3 Ом до 5,8 Ом і невеликим значенням постійної часу  $\tau = 220 \text{ с}$ .

6. Встановлено, що електрод на основі допованого йодом АВМ1 показує високе середнє значення питомої енергії 1311 Дж/г при потужності до 5,7 Вт/г і значення розрядної питомої ємності 1020 Кл/г при високій потужності 7,3 Вт/г.

Допований бромом АВМ1 забезпечує високі питомі розрядні електричні ємності 1336 – 1512 Кл/г, а також підвищує в два рази максимальний розрядний потенціал електрода (відносно йодид-допантної), що призводить до значного зростання середньої питомої енергії до 2287 Дж/г при збільшенні потужності від 1,1 до 7,1 Вт/г, в порівнянні з 1311 Дж/г для йодид-допантної модифікації.

7. Встановлено, що використання йоду і бромом, як допанта, забезпечує, на відміну від легуючих елементів іншого класу, більш як двохкратне зростання густини делокалізованих домішкових станів, що і викликає підвищення, в середньому, в 2,4-2,6 разів розрядну питому ємність поліаніліну в системі псевдоконденсатора в порівнянні з іншими відомими електролітами. Розроблено гібридний суперконденсатор з катодом на основі поліаніліну із значенням питомої електричної ємності до 300 А×год/кг, що майже вдвічі перевищує значення питомої електричної ємності існуючого аналога, при значно більшому струмовому навантаженні.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Асиметричний електрохімічний конденсатор, пат. № UA 96880 U, /О.І.Аксіментьєва, Б.П.Бахматюк, І.Я.Дупляк, Ю.Ю.Горбенко, у 2014 08807, заявк. 04.08.2014, опуб. 25.02.2015, Бюл.№ 4.
2. Bakhmatyuk V.P., Dupliak I.Ya., Budzulyak I.M., Rachiy V.I., Activated Carbon Material Made From Apricot Stones as Highly Pseudocapacitive Electrode Material for Hybrid Supercapacitor, 5-th international conference nanomaterials: applications & properties-2015, Lviv, p. 02NEA05-1 -3.
3. Дупляк І. Я., Бахматюк Б. П., Курепа А. С., Григорчак І. І., Дослідження механізму ємнісного заряду активованих вуглецевих матеріалів в розчині  $ZnI_2$ , Східноєвропейський журнал передових технологій, 2/5 (80) Харків, 2016, С.22-28.
4. Бахматюк Б.П., Аксіментьєва О.І., Дупляк І.Я., Горбенко Ю. Ю. “Електрохімічні властивості поліаніліну в водних середовищах 25 % розчинів  $ZnI_2$  і  $ZnBr_2$  в системі електрохімічного джерела енергії” –фізика і хімія твердого тіла Т. 17, № 2 (2016) С. 234-240
5. Бахматюк Б.П., Дупляк І.Я.. Імпеданс специфічно адсорбованого йодом активованого вуглецевого матеріалу, Журнал фізики та інженерії поверхні, 2016, том 1, № 2, С. 225–233.
6. Bakhmatyuk V.P. Improved performance electrode based on activated carbon for electrochemical energy sources/ V.P. Bakhmatyuk, I.Ya. Dupliak, Ya.M. Voytovic // Scientific bulletin of national mining university,. – 2016. – №5. – С. 85-90.
7. Бахматюк Б. П., Дупляк І. Я. Електрохімічна ефективність і механізм процесу електросорбції йоду активованим вуглецевим матеріалом в системі гібридного суперконденсатора. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2016, т. 14, № 2, С. 271–283
8. Дупляк І.Я., БахматюкБ.П., Курепа А. С., Термодинамічні особливості йодидного суперконденсатора, Relaxed nonlinear acoustic and optical processes and materials, Луцьк, 2014, — С.87-89.
9. Бахматюк Б.П., Дупляк І. Я., Акумуляція високої електричної енергії на поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу, I міжнародна конференція, «Актуальні проблеми фундаментальних наук» — Луцьк, 2015, — С. 76-80.
- 10.Бахматюк Б.П., Дупляк І.Я., Електрохімічна імпедансна спектроскопія нанопористого вуглецевого матеріалу в йодидних розчинах, Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент», Львів, 2015, С. 118-119
- 11.Дупляк І.Я., БахматюкБ.П., Курепа А. С., Дослідження механізму й ефективності роботи електрода на основі нанопористого вугільного матеріалу в системі гібридного суперконденсатора, Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент», Львів, 2015, С. 122-125
- 12.“Програма для розрахунку вольт-фарадних кривих та коефіцієнта міжатомної взаємодії”, свідоцтво № 65049, / Б.П.Бахматюк, І.Я.Дупляк, зареєстровано 25.04.2016.

## АНОТАЦІЯ

**Дупляк І.Я. Йодид- і бромід-допантна модифікація нанопористих вуглеців та поліаніліну для псевдоконденсаторів. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2016.

В дисертації досліджено термодинамічні, кінетичні властивості йодид-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів та поліаніліну, а також ефективність застосування цього процесу у пристроях псевдоємнісного накопичення енергії.

Проведено імпедансний аналіз активованого вуглецевого матеріалу допованого йодом, який дає добру тенденцію спадання фарадеївського опору в процесі заряду і лавиноподібне підвищення питомої псевдоємності.

Встановлено, що допований бромом активований вуглецевий матеріал, в порівнянні з йодид-допантною модифікацією, підвищує в два рази максимальний розрядний потенціал електрода, що призводить до значного зростання середньої питомої енергії.

Показано, що використання йоду і броду, як допанта, забезпечує, на відміну від легуючих елементів іншого класу, більш як двохкратне зростання густини делокалізованих домішкових станів, що і викликає підвищення, в середньому, в 2,4-2,6 разів розрядну питому ємність.

**Ключові слова:** Допантна модифікація, активований вуглецевий матеріал, псевдоємність, гібридний суперконденсатор.

## АНОТАЦІЯ

**Дупляк І.Я. Йодид- и бромид-допантная модификация нанопористых углеводородов и полианилина для псевдоконденсаторов. - На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – Физика твердого тела. – Национальный университет «Львовська політехніка» МОН Украины, Львов, 2016.

В диссертации исследованы термодинамические, кинетические свойства йодид-допантной модификации активированных углеродных материалов и полианилина, а также эффективность применения этого процесса в устройствах псевдоемкостного накопления энергии.

Проведено імпедансний аналіз активованого вуглецевого матеріалу допированного йодом, который дает хорошую тенденцию падения фарадеевського сопротивлення в процессе заряду и лавиноподібное повышение удельного псевдоемкости.

Установлено, что допированный бромом активированный углеродный материал, по сравнению с йодид-допантной модификацией, повышает в два раза

максимальный разрядный потенциал электрода, что приводит к значительному росту средней удельной энергии.

Показано, что использование йода и брома, как допанта, обеспечивает, в отличие от легирующих элементов другого класса, более чем двукратный рост плотности делокализованных примесных состояний, что и вызывает повышение в среднем в 2,4-2,6 раз разрядную удельную емкость.

**Ключевые слова:** Допантная модификация, активированный углеродный материал, псевдоемкость, гибридный суперконденсатор.

## ABSTRACT

**Dupliak I.Ya. Iodine- and bromine doping modification of nanoporous carbon and polyaniline for pseudocapacitors.** – On the rights of manuscript.

Thesis to obtain the scientific degree of Candidate of technical sciences, specialty 01.04.07 – Physic of solid body - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education of Ukraine, Lviv, 2016.

The thermodynamic and kinetic properties iodine- doping modification of activated carbon materials and polyaniline and efficiency of this process in pseudocapacitive devices energy storage was studied.

An impedance analysis of activated carbon material doped with iodine was made, which gives a good trend of resistance decreasing during charge and strong increase of pseudocapacity.

It was established that activated carbon material doped with bromine, in comprising with iodide doping modification increases the maximum of discharge potential of the electrode, which leads to a significant increase in the specific energy.

It is shown that the use of iodine and bromine, as dopant, provides the increase of the density of delocalized impurity states, which increases specific capacitance in 2,4-2,6 times.

**Keywords:** Doping modification of activated carbon material, pseudocapacity, hybrid supercapacitors.