

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ
проф. Валерій Антонович Скришевський
Протокол №___ засідання кафедри
від “___” _____ 2023 р.

**МОДИФІКОВАНІ КАРБОНОВІ НАНОВОЛОКНА ЯК ПЕРСПЕКТИВ-
НИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ**

Випускна кваліфікаційна робота магістра
студентки спеціальності
105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОП «Високі технології (Прикладна фізика та наноматеріали)»
Кот Наталії Сергіївни

Наукова керівниця
Доцент кафедри нанофізики конденсованих середовищ
к.ф.-м.н. **Гаврильченко Ірина Валеріївна**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Кот Н.С. Модифіковані карбонові нановолокна як перспективний матеріал для суперконденсаторів. - Випускна кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Високі технології (Прикладна фізика та наноматеріали)».

У роботі було досліджено вплив вторування на імпедансні властивості вуглецевих наноструктурованих волокон та порівняно отримані дані під впливом різних температур. Досліджено, що збільшення температури фторування карбонового нановолокна приводить до зменшення опору досліджуваних зразків та збільшення ємності. З графіків залежності імпедансу температури від вторування встановлено можливість віднайти покращені умови виготовлення матеріалу для суперконденсаторів. Знайдено, що пояснення моделі залежності імпедансу від температури модифікації дозволить підібрати оптимальні умови виготовлення імпедансного матеріалу для суперконденсаторів.

Випускна кваліфікаційна робота викладена на 44 сторінках, ілюстрована 23 рисунками та містить 2 таблиці. Список використаних джерел включає 20 робіт.

Ключові слова: модифіковані карбонові нановолокна, суперконденсатор, метод імпедансної спектроскопії

ANNOTATION

Kot N.S. Modified carbon nanofibers as a promising material for supercapacitors. - – Master's Thesis, specialty 105 Applied physics and nanomaterials, EP High Technologies(Applied physics and nanomaterials).

The work investigates the influence of fluorination on the impedance properties of carbon nanofiber nanostructures and compares the obtained data under different temperatures. It has been found that increasing the temperature of carbon nanofiber fluorination leads to a decrease in the resistance of the investigated samples and an increase in capacitance. From the impedance-temperature dependence graphs, it was established that it is possible to find improved manufacturing conditions for supercapacitor materials. It has been found that constructing a model to explain the dependence of impedance on temperature modification will allow the selection of optimal conditions for the production of impedance materials for supercapacitors.

The graduation thesis consists of 44 pages, includes 23 illustrations and 2 tables. The list of references includes 20 works.

Keywords: modified carbon nanofibers, supercapacitor, impedance spectroscopy method.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
Розділ 1	6
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Об'єкт дослідження.....	6
1.2. Властивості суперконденсаторів	7
1.3. Характеристики та типи суперконденсаторів	9
1.4. Електродні матеріали для суперконденсаторів	13
1.5. Вуглецеві нановолокна: синтез, структура та характеристики	13
1.6. Вуглецеві нановолокна як електрод для суперконденсатора	18
Загальні електричні елементи	21
1.8. Метод імпедансної спектроскопії.....	22
Розділ 2	33
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	33
2.1. Схема експериментальної установки.....	33
2.2. Вимірювання	34
ВИСНОВКИ.....	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41

ВСТУП

Наноструктуровані матеріали викликають великий інтерес протягом останніх десятиліть. Матеріали на основі вуглецю найбільш широко розглядаються, як електродні матеріали для батарей і суперконденсаторних пристроїв, оскільки вони виявляють високу щільність потужності та чудову циклічну стабільність завдяки великій питомій площі поверхні, чудовій електропровідності, еластичності, високій хімічній та термічній стабільності.

Вуглецеві нановолокна були широко досліджені у застосуванні суперконденсаторів завдяки чудовим механічним властивостям, великій площі поверхні та високій електро- та теплопровідності. До переваг також можна віднести те, що вони є недорогими і можуть бути легко виготовлені за допомогою процесів хімічного осадження з парової фази та електроформування. Ці властивості роблять їх потенційно корисними в різних галузях, таких як електроніка, енергетика, біомедицина, матеріалознавство та інші.

Метою нашого дослідження було дослідити вплив вторування на імпедансні властивості вуглецевих наноструктурованих волокон та порівняти отримані дані під впливом різних температур.

Розділ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Об'єкт дослідження

Суперконденсатор є ефективним накопичувачем енергії, який використовується для задоволення попиту на глобальне споживання енергії. Висока щільність потужності, тривалий термін служби та високі швидкості заряджання та розряджання роблять його перспективним матеріалом для портативної та гнучкої електроніки, систем резервного живлення, гібридних електричних транспортних засобів, оборонних, аерокосмічних, промислових систем керування енергопостачанням та енергоспоживанням для передачі високої потужності протягом дуже короткого періоду.

Вуглецеві нановолокна (ВНВ) є одним із важливих вуглецевих матеріалів для застосування суперконденсаторів завдяки високій площі поверхні та хорошій електропровідності. Структуру та площу поверхні вуглецевого нановолокна можна модифікувати за допомогою різних методів, таких як: легуюча хімічна активація, травлення поверхні тощо. Окрему тривимірну структуру вуглецевого нановолокна можна легко сформувати для електродів суперконденсаторів і твердотільних пристроїв. Вони зберігають енергію за допомогою механізму електричних двошарових конденсаторів (EDLC) шляхом накопичення зарядів на межі розділу електрода та електроліту, оскільки накопичувальна ємність в основному контролюється питомою площею поверхні, а також розміром пор і електропровідністю.

Отже, правильна конструкція електродів на основі вуглецевих нановолокон дозволяє досягти продуктивності, подібної комерційним

вуглецевим-суперконденсаторам. Велика площа поверхні та висока електропровідність вуглецевих нановолокон забезпечують високу щільність потужності та тривалий термін роботи. Оскільки основним механізмом є електричний двошаровий конденсатор, існує обмеження для доступності іонів та транспортування електронів на поверхні. Таким чином, вони демонструють дуже низьку щільність енергії ($4 - 7 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$), а досягнення ємності, вищої за $300 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ неможливе через модифікації поверхні або процесів хімічної активації. Активовані та леговані азотом вуглецеві нановолокна також можуть використовуватися як альтернатива для електродів високопродуктивних суперконденсаторів за допомогою методу електроспінування (a)[1].

1.2. Властивості суперконденсаторів

Серед різних типів накопичувачів енергії батареї, паливні елементи та суперконденсатори займають основну роль. І паливні елементи, і батареї перетворюють хімічну енергію в електричну за допомогою окисно-відновних реакцій на електродах, однак вони відрізняються тим, що паливні елементи покладаються на безперервну подачу палива для їх ефективного функціонування. В батареях накопичення та перетворення енергії відбувається в одній камері, і їх можна назвати закритими системами, тоді як паливні елементи є відкритими системами, у яких камера для накопичення енергії (у баку) та перетворення енергії (у паливному елементі) є локально розділеними.

Суперконденсатори в основному використовують подвійний електричний шар (EDL) на межі електрод/електроліт для адсорбції та десорбції іонів з метою зберігання та постачання енергії. Вони мають вищу щільність потужності, більшу питому ємність, більший ККД і довший термін служби. Вони можуть витримувати тисячі циклів заряду/розряду з мінімальною деградацією. Крім того, вони вміють поєднувати

характеристики щільності енергії акумуляторів і властивості розряду потужності конденсаторів. Завдяки цим властивостям суперконденсатори можна розглядати як інноваційну технологію, яка демонструє прорив між акумуляторами та конденсаторами для створення високоефективної та компактної системи (а)[2].

На рис. 1 зобразимо Графік Рагона щільності енергії проти щільності потужності, що описує порівняння характеристик батарей, паливних елементів і суперконденсаторів:

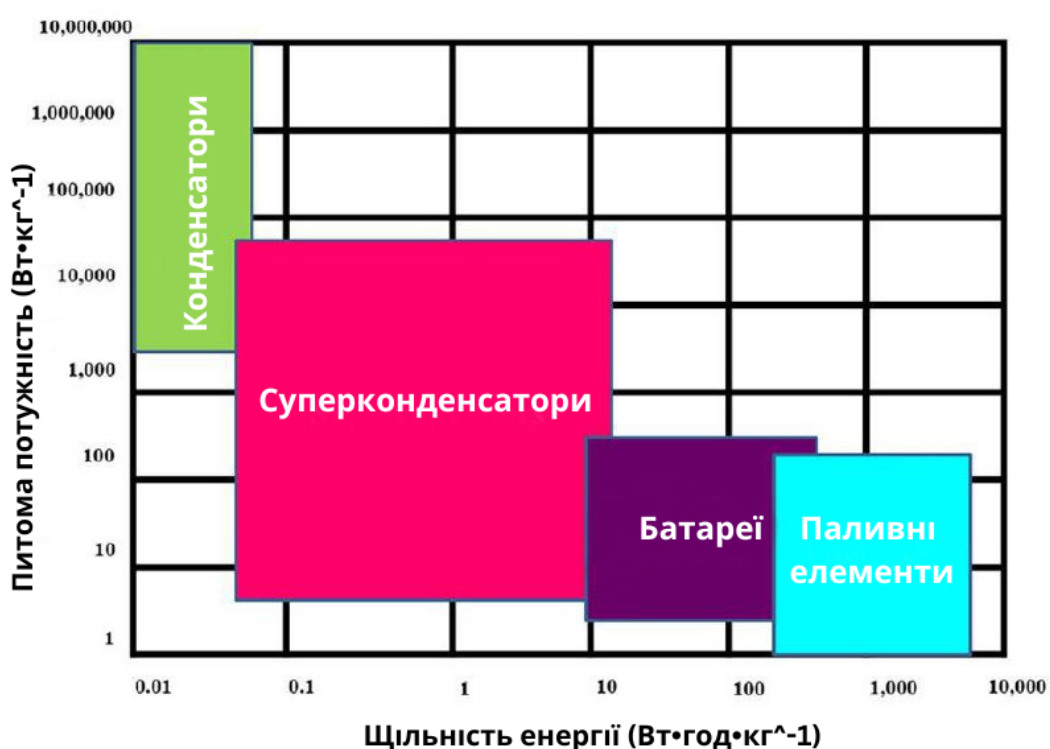


Рис.1.1. Графік Рагона щільності енергії проти щільності потужності

У таблиці 1.1 наведено порівняння електрохімічних властивостей суперконденсаторів, батарей і конденсаторів.

Таблиця 1.1

Електрохімічні властивості	Суперконденсатори	Конденсатори	Акумулятори
Щільність потужності (Вт·год/кг)	1000 – 2000	>1000	<1000
Щільність енергії (Вт/кг)	1–10	<0.1	10 –100
Час зарядки (с)	1–30	$10^{-6} – 10^{-3}$	1080 – 10800
Час розряду (с)	1–30	$10^{-6} – 10^{-3}$	3600 – 18000
Ефективність заряду/розряду	90% – 95%	100%	
Цикл життя	>100000	>500000	<1000
Збережені визначники заряду	Мікроструктура електрода та електроліт	Електродна площа та діелектрик	Активна маса і термодинаміка
Визначники максимальної напруги	Вікно стабільності електродів і електроліту	Товщина і міцність діелектрика	Термодинаміка фазової реакції

1.3. Характеристики та типи суперконденсаторів

Суперконденсатори — це клас накопичувачів енергії з величезним потенціалом для інтеграції високої вихідної потужності звичайних діелектричних конденсаторів і підвищеної щільності енергії батарей. Вони складаються з двох паралельних електродів, занурених у розчин електроліту та розділених пористим ізолятором. Якщо обидва

електроди одного типу, вони відомі як симетричні суперконденсатори, а різні типи електродів утворюють асиметричні суперконденсатори. Суперконденсатори можна розділити на дві великі категорії на основі їх механізмів накопичення енергії, електричні двошарові конденсатори (EDLC) і псевдоконденсатори.

Класифікація суперконденсаторів представлена нижче на рис. 1.2:

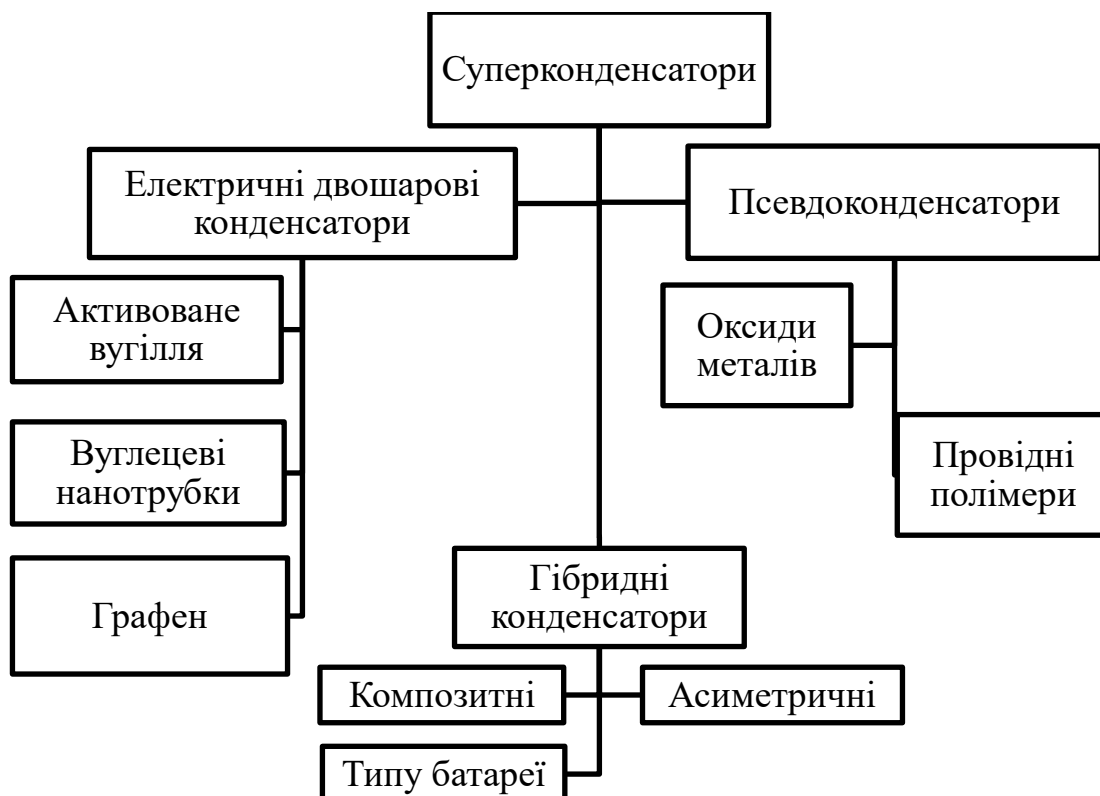


Рис.1.2. Класифікація суперконденсаторів

У EDLC відбувається фізична адсорбція іонів на активній поверхні електродів, а накопичення заряду відбувається через нефарадеївський процес на межі електрод/електроліт. Вуглецеві матеріали широко використовуються як EDLC, оскільки їх можна обробляти з нижчими витратами з більшою питомою поверхнею, вищою провідністю і контрольованою пористою структурою. Псевдоконденсатори зберігають енергію за допомогою швидких, оборотних і фарадеївських окисно-

відновних реакцій на поверхні електрода або поблизу нього. Оксиди перехідних металів і провідні полімери є найпоширенішими псевдоконденсаторами.

Однак обидва типи суперконденсаторів мають недоліки і далекі від досконалості щодо практичного застосування. Псевдоконденсатори мають низьку циклічну стабільність і щільність потужності, ніж EDLC, але вони здатні зберігати більшу кількість зарядів на грам матеріалу, що призводить до високих значень питомої ємності. Щоб подолати ці недоліки, були розроблені гібридні суперконденсаторні пристрої, в яких використовувалися матеріали EDLC з псевдоємнісними посиленнями.

Велика площа поверхні матеріалів EDLC на основі вуглецю в поєднанні з додатковими механізмами накопичення псевдоконденсаторів за допомогою окисно-відновних реакцій може наблизити характеристики накопичення енергії цих суперконденсаторів до характеристик акумуляторів, зберігаючи при цьому їх високу щільність потужності. Таким чином, суперконденсатор гібридного типу об'єднує енергетичні характеристики батареї та енергетичні характеристики конденсатора в одній комірці для покращення електрохімічних характеристик. Іншими словами, можна мати на увазі, що одна половина цього типу суперконденсатора поводить себе як EDLC, тоді як інша половина поводить себе як псевдоконденсатор. Вони можуть бути як симетричними, так і асиметричними в залежності від типу використовуваних електродів. Їхній механізм зберігання — це комбінація окремих механізмів зберігання EDLC і псевдоконденсаторів, пом'якшуючи обмеження кожного з них.

Вони бувають трьох видів:

- Композитний тип — Композит із оксидів металів і вуглецевих матеріалів або провідних полімерів, об'єднаних із вуглецевими матеріалами. Може ефективно поєднувати механізми зберігання

EDLC із механізмами накопичення псевдоконденсаторів, що призводить до підвищення щільності енергії та потужності.

- Асиметричний тип — Вони складаються з вуглецевих матеріалів як негативного електрода та оксидів металів або провідних полімерів як позитивного електрода.
- Тип батареї — У цьому випадку один із електродів є суперконденсатором, а інший електрод – батареєю.

В даний час багато досліджень зосереджено на розробці цього типу гібридного матеріалу, який можна налаштувати для збільшення параметрів енергії та щільності потужності одночасно для розробки ідеального пристрою з розширеними можливостями зберігання енергії.

Механізм накопичення заряду суперконденсаторів представлений на рис.1.3:

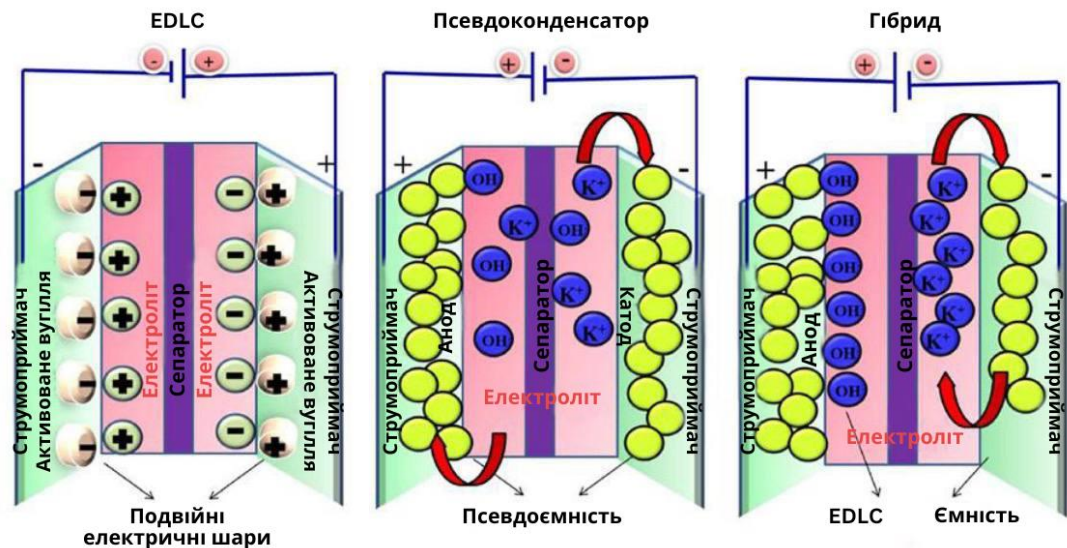


Рис.1.3. Механізм накопичення заряду суперконденсаторів

Трьома основними компонентами суперконденсатора є електрод, електроліт і сепаратор.

1.4. Електродні матеріали для суперконденсаторів

Матеріал електрода відіграє дуже важливу роль у визначенні загальних електрохімічних характеристик суперконденсатора.

Ефективна архітектурне проектування матеріалу та покращені міжфазні властивості призвели до розробки електродного матеріалу з тривалим терміном служби, покращеною питомою ємністю та високою швидкістю.

Бажаними характеристиками електродних матеріалів є їх висока пористість і питома поверхня, висока електропровідність і велика кількість електроактивних центрів (а)[3]. На додаток до вищезазначених факторів, висока термічна та хімічна стабільність матеріалу також має першочергове значення щодо терміну служби електрода при випробуванні на його циклічну стабільність (а)[4]. Висока площа поверхні та пористість можуть бути забезпечені використанням наноструктурованих електроактивних матеріалів. Висока електропровідність може бути реалізована шляхом зменшення розміру використовуваних електродних матеріалів або композиційних утворень з іншими

високоелектроактивні матеріали. Це забезпечує швидке та ефективне транспортування заряду, що вкрай необхідно для досягнення високої щільності потужності та хорошої швидкості.

1.5. Вуглецеві нановолокна: синтез, структура та характеристики

Вуглецеві нановолокна — це лінійні розривні нитки на основі sp^2 діаметром 50–200 нм і довжиною 50–100 мкм. Відповідно до росту графенових шарів під час підготовки, їх можна класифікувати на три типи:

– стрічковий або трубчастий, у якому графенові шари розташовані паралельно осі росту.

- типу «ялинка», у якому шари графену розташовані похило до осі.
- пластинчастий, у якому графенові шари укладені перпендикулярно до осі волокна.

Структури трьох типів показані на рис. 1.4 (а)[4].

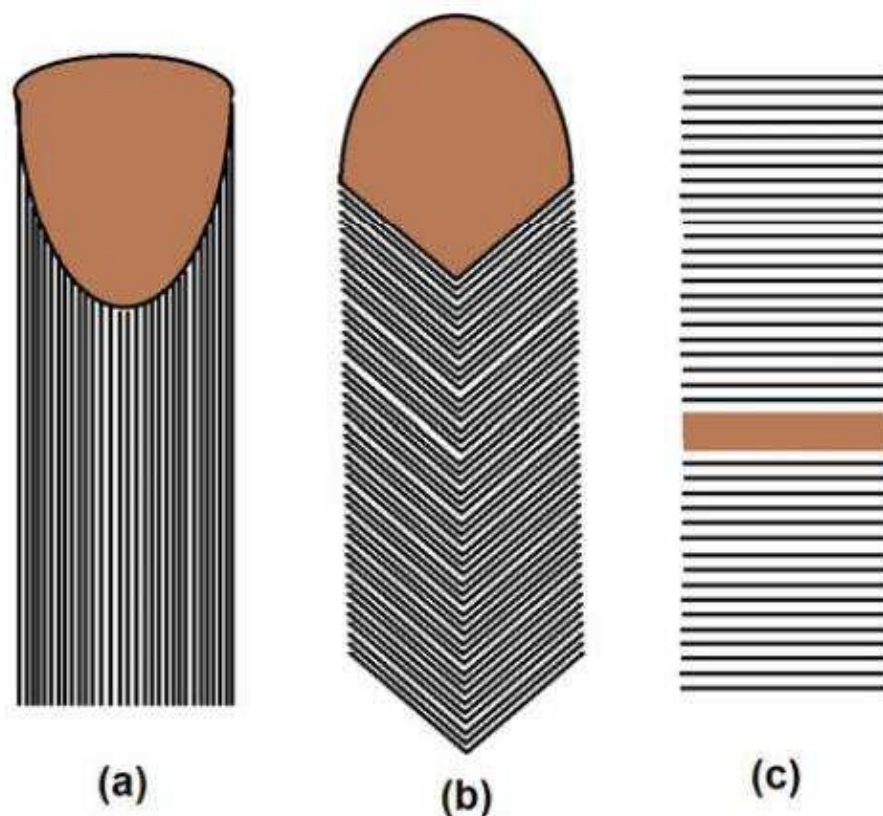


Рис.1.4. Структури 3 типів вуглецевих нановолокон: **a** стрічковий **b** типу «ялинка» **c** пластинчастий

Ці типи шаруватого механізму зростання залежать від геометричних граней частинок металевого каталізатора та газоподібної вуглецевої сировини (H_2 або CO), які вводяться під час обробки вуглецевих нановолокон. Внутрішні структури трьох типів (пластинчасті, ялинкові та стрічкові або трубчасті) показані на зображеннях трансмісійного електронного мікроскопа високої роздільної здатності (HRTEM) на рис 1.2 (а)[4].

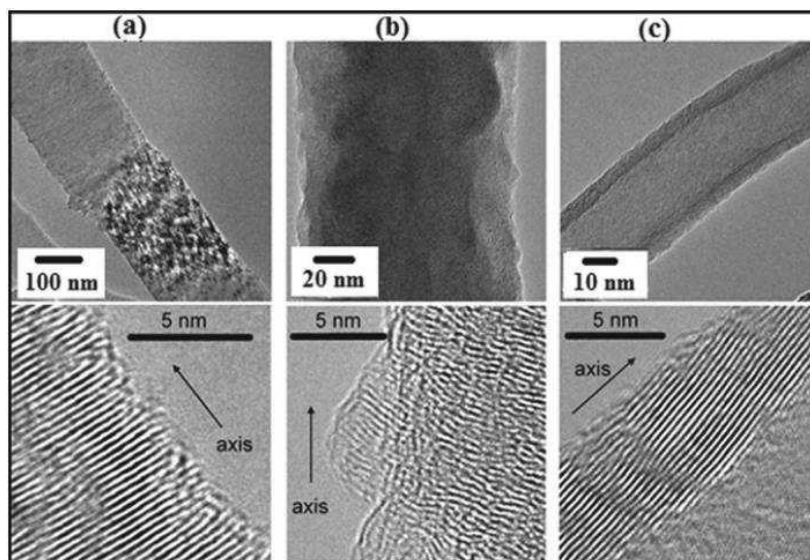


Рис. 1.5. HRTEM-зображення **a** пластинчатого, **b** типу «ялінка» та **c** трубчастих вуглецевих нановолокон

Внутрішня структура вуглецевих нановолокон залежить від обраного виробничого процесу. Синтез ВНВ може проводитися за допомогою різних методів, таких як електророзрядний синтез, хімічний осад, декомпозиція вуглецевого газу і т.д.

Електророзрядний синтез - це один із методів отримання вуглецевих нановолокон (ВНВ). Процес полягає в тому, що з вуглецевого електрода виділяються іони вуглецю, які згущуються в районах електричного розряду на відстані від кількох мікрометрів до кількох сотень мікрометрів від поверхні електрода. На цих віддаленнях від електрода утворюються ВНВ, що далі збираються на електроді.

Основні складові для проведення електророзрядного синтезу ВНВ - це вуглецевий електрод, джерело високої напруги, реакційна камера та газова суміш, що містить вуглецевий газ.

В процесі електророзрядного синтезу з газової суміші випаровуються атоми вуглецю, які зіштовхуються з електродом і іонізуються. Іони вуглецю рухаються від електрода до електрода, утворюючи

високовольтний розряд. За певних умов утворюються ВНВ. Однією з переваг електророзрядного синтезу є можливість виготовлення великої кількості ВНВ з доброю контрольованістю їх параметрів, таких як діаметр і довжина. Однак, цей метод має деякі недоліки, такі як низька продуктивність та можливість забруднення ВНВ продуктами розпаду вуглецю або іншими домішками з газової суміші.

Хімічний осад - це один з методів отримання вуглецевих нановолокон (ВНВ), який базується на використанні хімічного відкладення з розчинів.

Основним компонентом реакції є металевий каталізатор, який зазвичай наносять на поверхню підкладки, такої як кремнієва пластина або скляна колба. На поверхні каталізатора відбувається надходження вуглецевих атомів, що призводить до утворення ВНВ. Для цього зазвичай використовуються різні карбонільні сполуки, такі як ацетилен, метан або газовий нафталін. В процесі реакції вуглецеві атоми вступають у реакцію з металевим каталізатором, що призводить до утворення вуглецевих наночастинок на поверхні каталізатора. При додаванні спеціальних хімічних реагентів (наприклад, полімерів) вуглецеві наночастилки можуть зберігатися на поверхні каталізатора і згущуватися, утворюючи ВНВ.

Однією з переваг хімічного осаду є можливість отримання вуглецевих нановолокон з різними формами і розмірами шляхом регулювання умов реакції та вибору каталізаторів. Проте, цей метод має деякі недоліки, такі як низька продуктивність, обмежена можливість контролювання параметрів ВНВ та можливість забруднення продукту домішками від каталізатора або хімічних реагентів.

Декомпозиція вуглецевого газу (CVD) - це процес отримання вуглецевих нановолокон (ВНВ), який полягає у розкладанні вуглецевого газу (CO) на елементарні частинки на поверхні каталізатора.

Під час процесу CVD, вуглецевий газ пропускають через нагрітий до високої температури катализатор (зазвичай, наночастинки металу, такі як залізо, нікель, кобальт) на підкладці, що зазвичай складається з кремнію або скла. При цьому вуглецевий газ розщеплюється на вуглецеві атоми, які затім змінюють свою форму, утворюючи ВНВ. У процесі CVD важливу роль відіграють параметри процесу, такі як температура, тиск, склад вуглецевого газу, тип та розмір катализатора. Контроль над цими параметрами дозволяє отримувати ВНВ з різною формою, розміром та характеристиками.

Однією з переваг CVD є можливість отримання вуглецевих нановолокон з високою чистотою та високою продуктивністю. Крім того, цей метод дозволяє отримувати ВНВ з різними формами та розмірами, що дозволяє використовувати їх у різних застосуваннях, таких як композитні матеріали, електроди, катализатори тощо. Однак, CVD вимагає спеціального обладнання та технічних знань, що робить його витратним та складним у використанні.

Вуглецеві наноструктури демонструють надзвичайну границю міцності до 8,7 ГПа при прямих вимірюваннях окремих волокон, що подібне до міцності графітових мікрволокон та досягають модуля пружності до 600 ГПа. Однак механічні властивості вуглецевих нановолокон залежать від методів обробки, діаметра волокна та типу навантаження, що використовується для механічного аналізу. Модуль вуглецевого нановолокна залежить від товщини. Модуль вищий, коли товщина зовнішньої стінки нановолокон більша, ніж товщина внутрішньої стінки, і знову зменшується із загальною товщиною стінки. Ще однією найважливішою властивістю є висока електропровідність. Вони широко використовуються в електронних пристроях і електродах суперконденсаторів завдяки високій площі поверхні, пористості та чудовій провідності. Вони також мають дуже високе співвідношення сторін (понад 100), і

демонструють надзвичайно велику площу поверхні в діапазоні 1000–2000 м² г⁻¹ (а)[4].

1.6. Вуглецеві нановолокна як електрод для суперконденсатора

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є одним з потенційних матеріалів для використання у суперконденсаторах. Суперконденсатори - це електричні пристрої, які здатні зберігати та віддавати електричну енергію швидко і ефективно. Вони використовуються в різноманітних застосуваннях, таких як електромобілі, сховища енергії відновлюваних джерел, електроніка тощо.

Висока електропровідність і площа поверхні з високою пористістю вуглецевих нановолокон роблять їх перспективними матеріалами для електродів суперконденсаторів. Вони також мають високу електрохімічну стійкість та низьку електричну опірність, що дозволяє досягати високої ефективності при зберіганні та віддачі енергії. ВНТ поведуться, як конденсатор з подвійним електричним шаром, який зберігає енергію, утворюючи подвійний електричний шар, що оточує поверхню електрода.

ВНТ у суперконденсаторах зазвичай використовуються у вигляді електродів. Електроди складаються з електрохімічно активних матеріалів, що розташовані на провідній підкладці. У разі ВНТ, електрод складається з великої кількості трубок, що мають високу поверхню та можуть зберігати значну кількість електричної енергії.

Дослідження показали, що за допомогою вуглецевих волокон можна виготовляти електроди з високою енергетичною щільністю, що означає, що вони можуть зберігати більше енергії на одиницю маси порівняно з традиційними електродами. Крім того, вони дозволяють досягнути високої швидкодії заряду та розряду, що дозволяє використовувати суперконденсатори для зберігання енергії в системах з високою потужністю.

Однак, дослідження у цій області все ще тривають, тому є необхідність у подальшому вивченні можливостей та переваг використання ВНТ у суперконденсаторах.

Дослідження показали, що легування гетероатомів, таких як азот і кисень, може створювати псевдоємність і покращувати ефективність накопичення енергії суперконденсаторів на основі вуглецю. Зокрема, допування азотом може збільшити активні центри ВНТ, що може посилити проникнення іонів, зменшити дифузійну відстань і забезпечити більш сприятливу кінетику (a)[5],(a)[6](a)[7]. Дослідження показали, що легування азотом має позитивний синергічний ефект на покращення електрохімічних характеристик. Таким чином, функціоналізовані азотом ВНТ як електродні матеріали мають великі перспективи в суперконденсаторах (a)[8].

У останніх дослідженнях синтез КТ в основному зосереджується на побудові різних внутрішніх мікроструктур шляхом зміни процесу або параметрів синтезу, але мало уваги приділяється конфігурації поверхні КТ. Фактично готові трансформатори струму з грубою, а не гладкою поверхнею є вирішальними для практичного застосування в накопичувачах енергії та інше. Науковці в роботі (a)[9] запропонували раціональну конструкцію, засновану на новому двоетапному механізмі утворення «складок», і успішно було виготовлено порожнисті карбонові трубки з подвійним легуванням азотом/киснем. Вони продемонстрували, що хвилеподібна поверхня з порожнистою мікроструктурою та оболонкою з кількох шарів аморфної трубки може відкрити велику кількість активних центрів, забезпечуючи легку дифузію К-іонів і підвищуючи здатність зберігати калій. Унікальна необроблена поверхня КТ може збільшити площу укладання, забезпечуючи більшу активну площу, підвищити ймовірність контакту та збільшити змочуваність електроліту в процесі транспортування іонів у суперконденсаторах для покращення продуктивності зберігання енергії

(a)[10]. Таким чином, це має практичне значення розробити передові високоємнісні КТ електроди з багатою структурою пор, відповідним легуванням азотом і унікальною морфологією змінання.

У роботі (a)[11] леговані азотом пористі вуглецеві нанотрубки з мікро-/мезоструктурою та неоднорідною поверхнею були виготовлені за допомогою методу спільного складання шаблону. У цій стратегії дешевий і легкодоступний галлуазит (HNT) виконує роль твердого шаблону для створення трубчастої структури, 3-амінофенолформальдегідну смолу (AM) використовували як прекурсор вуглецю та азоту, а тетраетилорто-силікат (TEOS) виступав як пороутворюючий агент. Отримані зім'яті вуглецеві нанотрубки (NCT) показують однорідну трубчасту морфологію, унікальну зім'яту поверхню та регульовану товщину стінки. Оптимізовані NCT мають високу питому площу поверхні, рясну пористу структуру, яка забезпечує ідеальні канали дифузії іонів і низький опір міграції, забезпечуючи чудову продуктивність і циклічну стабільність у суперконденсаторах.

Значення ємності (C) конденсатора з подвійним електричним шаром залежить від провідності та площі поверхні електроду, що обчислюється за допомогою формули (1.1) (a)[12],

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \quad (1.1)$$

де ε_r — відносною діелектричною проникністю середовища в подвійний електричний шар;

ε_0 — діелектрична проникність вакууму,

A — питома площа поверхні електрода;

d — ефективна товщина подвійного електричного шару.

1.7. Елементи електричного кола

Дані ЕІС зазвичай аналізуються шляхом підгонки до еквівалентної моделі електричного кола. Більшість елементів схеми в моделі є звичайними електричними елементами і базуються, як електрохімічна система.

У таблиці 1 наведено загальні елементи схеми, рівняння співвідношення струму та напруги та їхній імпеданс.

Таблиця 1.2

Загальні електричні елементи

Компонент	Струм VS Напруга	Імпеданс
Резистор	$E = IR$	$Z = R$
Котушка індуктивності	$E = L \frac{di}{dt}$	$Z = j\omega L$
Конденсатор	$I = C \frac{dE}{dt}$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$

Слід врахувати, що імпеданс резистора не залежить від частоти і не має уявної складової. За наявності лише реальної складової імпедансу струм через резистор залишається у фазі з напругою на резисторі. А імпеданс котушки індуктивності зростає зі збільшенням частоти. Котушки індуктивності мають лише уявну складову імпедансу. У результаті, струм через котушку індуктивності зсувається по фазі на -90 градусів відносно напруги. Зі збільшенням частоти імпеданс конденсатора зменшується. Конденсатори також мають лише уявну складову імпедансу. Струм через

конденсатор зсувається по фазі на 90 градусів відносно напруги (а)[13].

1.8. Метод імпедансної спектроскопії

Імпедансна спектроскопія є методом дослідження електричної провідності матеріалів в залежності від частоти електричного струму. У випадку вуглецевих наноструктурованих волокон (ВНВ), імпедансна спектроскопія може бути використана для вивчення їхньої електричної поведінки, такої як провідність, електрохімічна активність та електростатичний заряд.

Завдяки унікальним властивостям ВНВ, таким як висока міцність, легкість, теплопровідність та електрична провідність, вони можуть бути використані у багатьох технологічних застосуваннях, таких як виробництво композитних матеріалів, електроніки, акумуляторів, сенсорів та каталізаторів.

Імпедансна спектроскопія (ЕІС) може допомогти у вивченні електричної поведінки ВНВ при різних умовах, таких як температура, вологість, тиск та концентрація різних речовин. Це може бути корисно для оптимізації виробництва ВНВ та розробки нових застосувань. Одним з недоліків імпедансної спектроскопії є складність інтерпретації отриманих результатів. Тому вивчення електричної поведінки ВНВ вимагає не лише експериментального, але й теоретичного аналізу.

У роботі (а)[14] було розглянуто метод електрохімічної імпедансної спектроскопії. Доведено, що це потужний метод, який використовується для аналізу міжфазних властивостей, пов'язаних із біорозпізнаванням, що відбуваються на поверхні електрода (розпізнавання антитіло-антиген, взаємодія субстрат-фермент або захоплення цілої клітини). Таким чином, ЕІС можна використовувати в кількох важливих біомедичних діагностичних і екологічних цілях. Використання наноматеріалів, таких як наночастинки, нанотрубки, нанодроти та нанокомпозити, забезпечило каталітичну активність, покращило

імобілізацію чутливих елементів, сприяло швидшому переносу електронів і підвищило надійність і точність заявлених датчиків ЕІС. В додачу, ЕІС використовувався для ефективного кількісного та якісного виявлення патогенів, ДНК, біомаркерів, пов'язаних в тому числі і з раком. Також наноматеріали, такі як метали, оксиди металів, вуглець, нанодропи, нанокмпозит, нанопори, масив наноканалів і види наноцілин, використовувалися для розробки біосенсорів ЕІС. Використання таких наноматеріалів забезпечило кілька покращень з боку аналітичних характеристик, включаючи збільшення площі поверхні датчика, підвищення чутливості та вибіркової, посилення електрохімічних сигналів і підвищення швидкості реакції датчика.

Запишемо поняття електричного опору (а)[15]:

$$R = \frac{E}{I} \quad (1.2)$$

Закон Ома справедливий для простих ланцюгів постійного струму або для змінних струмів, де струм і напруга мають одну й ту саму фазу. Для неідеальної схеми опір електричного струму є складнішим і називається імпедансом. Електрохімічний імпеданс отримують експериментально шляхом застосування змінного потенціалу до електрохімічної комірки та вимірюванням результуючого струму. Доданий змінний потенціал у момент часу t виражається як [14]:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (1.3)$$

де E_t – потенціал у момент часу t , E_0 – амплітуда сигналу, ω – радіальна частота.

Кореляція між радіальною частотою ω і прикладеною частотою f обчислюється за рівнянням (1.3):

$$\omega = 2\pi f \quad (1.4)$$

У лінійній системі сигнал відповіді I_t зсувається по фазі ϕ і має іншу амплітуду, ніж I_0 .

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (1.5)$$

Вираз, аналогічний закону Ома, дозволяє нам обчислити імпеданс системи:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (1.6)$$

Таким чином, імпеданс виражається через величину Z_0 та фазовий зсув ϕ .

Якщо ми нанесемо прикладений синусоїдальний сигнал E_t на вісь X графіка, а синусоїдальний сигнал відгуку I_t на вісь Y, результатом буде овал, зображений на рис. 1.6.

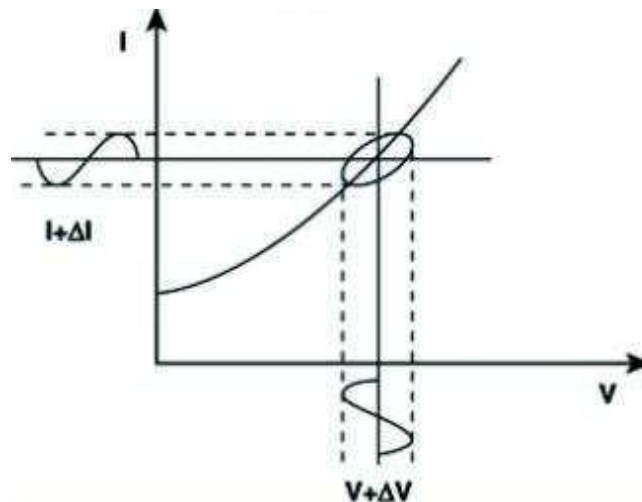


Рис. 1.6. Походження фігури Лісажу

Отриманий овал відомий як «фігура Ліссажу». Аналіз фігур Ліссажу на екранах осцилографів був загальноприйнятим методом вимірювання імпедансу до появи сучасних приладів вимірювання .

За теоремою Ейлера [15]:

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (1.7)$$

можна виразити імпеданс як комплексну функцію. Потенціал описується:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (1.8)$$

Поточний відгук матиме вигляд:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (1.9)$$

Представимо імпеданс, як комплексне число:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (1.10)$$

Вираз для $Z(\omega)$ складається з дійсної та уявної частин. Якщо дійсну та уявну частину відкласти по осям X та Y , то отримаємо «Графік Найквіста». Слід зауважити, що на цьому графіку вісь Y від'ємна, а кожна точка на графіку Найквіста є імпедансом на одній частоті. На рис. 1.4 вказано, що низькочастотні дані розташовані в правій частині графіка, а високочастотні – у лівій [16].

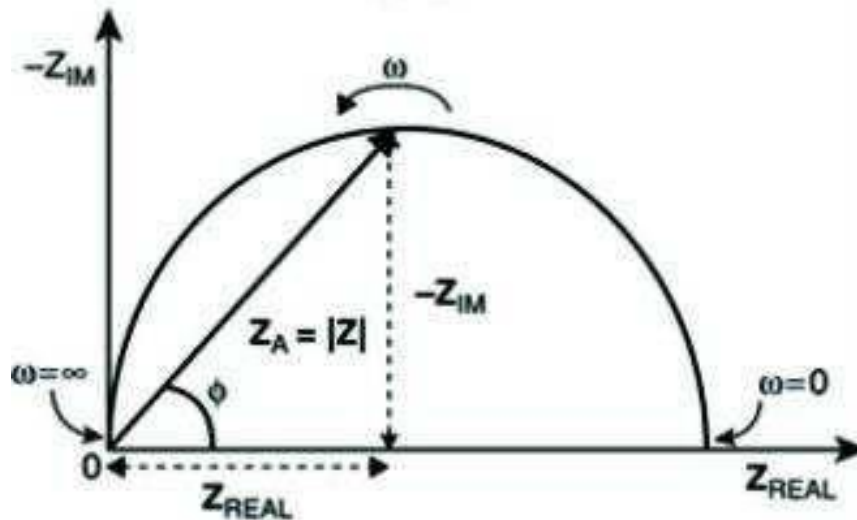


Рис. 1.7. Графік Найквіста, що показує вектор імпедансу $|Z|$.

Справжня складова імпедансу, Z_{Real} , відкладена на осі абсцис; уявна складова, $-Z_{\text{Im}}$, відкладається на осі ординат. ϕ — фазовий кут. На низькій частоті (наприклад, $\omega = 0$) імпеданс дорівнює R (опору).

На графіку Найквіста імпеданс можна представити, як вектор довжиною $|Z|$. Кут між вектором і віссю X , який зазвичай називають «фазовим кутом», що дорівнює $f = \arg Z$ [17].

В електрохімії змінного струму синусоїдальний потенційний сигнал подається на систему, а результуючий струмовий сигнал записується та аналізується. Частота та амплітуда вхідного сигналу налаштовуються користувачем, у той час як вихідний сигнал зазвичай має ту саму частоту, що і вхідний, але його фаза може бути зсунута.

Електрохімічна реакція комірки є псевдолінійною, у якій виникає фазовий зсув, тоді як реакція струму на синусоїдальний потенціал є синусоїдою на прикладеній частоті. Таким чином, сигнал збудження представлений як функція часу, як показано на рис. 1.8 [18]:

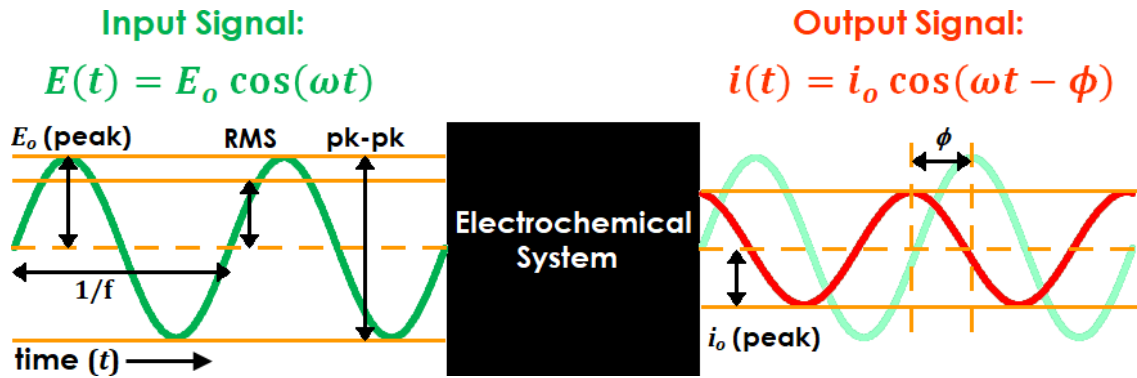


Рис. 1.8. Змінна струму. Синусоїдальна вхідна та вихідна характеристики

Де $E(t)$ – потенціал, що залежить від часу, E_0 (*peak*) – пікова амплітуда потенціалу, t – час, $i(t)$ – струм, що залежить від часу, i_0 (*peak*) – амплітуда пікового струму, ϕ – фазовий кут, f – частота, ω – кутова частота [5].

Були проведені дослідження щодо відгуку спектроскопії електричного імпедансу на різних частотах матеріалу, як зразок для класичних підкладок, що використовуються в композитних структурах у роботі [6]. Дослідження ЕІС композитів CFRP продемонстрували поведінку електричного опору матеріалів CFRP з різними послідовностями укладання.

Під час зондування на вищих частотах імпеданс зростає лінійно з частотою, що узгоджується з індуктивним режимом, пов'язаним із вуглецевими волокнами. Дані волокна поведилися як сукупність паралельних провідників, які розвивають як власну, так і взаємну індуктивність, що показано на рис. 1.9 (a) і (b).

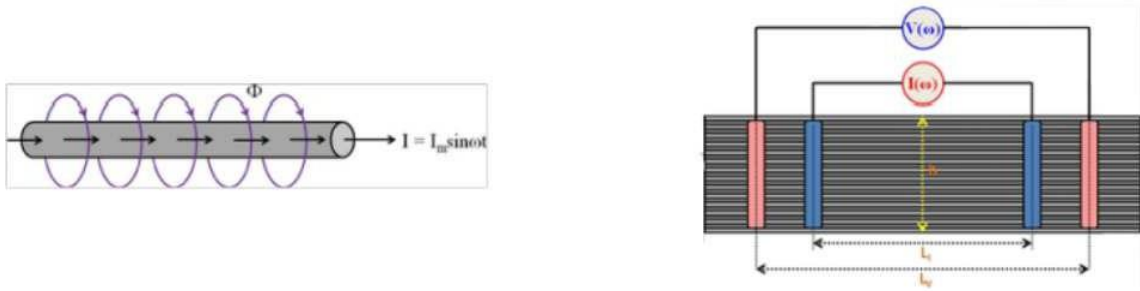


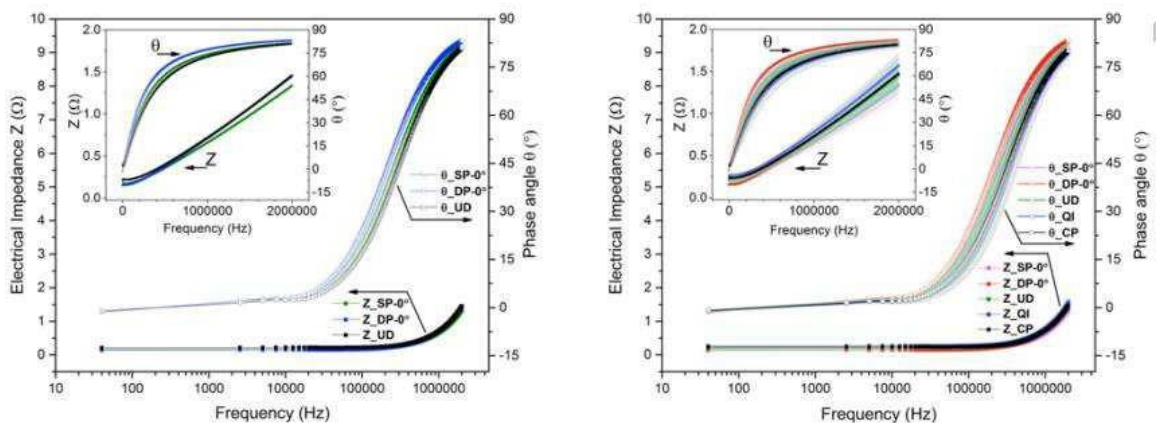
Рис. 1.9. (а) Проведення змінного струму через одне вуглецеве волокно (прямийпровідник) і пов'язаний з ним магнітний потік, та (б) схема вимірювання опору чотирьох електродів у поверхневому шарі шару CFRP з орієнтацією 0° .

Самоіндукція двох паралельних прямих дротів довжиною l , радіусом ρ і відстанню один від одного може бути наближено виражена як:

$$L \approx \frac{\mu_r \mu_0 l}{2\pi} \left[\log \frac{2l}{\sqrt{r_g a}} - 1 \right] \quad (1.11)$$

де μ_0 – вакуумна проникність ($4,10^{-7}$ Гн/м), μ_r – відносна магнітна проникність провідника, r_g – середньгеометрична відстань перетину дроту ($0,7788 \rho$). На певній частоті (f) індуктивність вироблятиме індуктивний опір ($X_L = 2\pi fL$), який сприятиме росту потенціалу вуглецевих волокон.

Інше дослідження полягало у тому, що коли поверхневий шар був орієнтований уздовж напрямку електричного вимірювання, глибина



зондування була мала. Наклавши графіки Боде, отримані для поперечного шару (SP) і квазіізотропного (QI) покриттів, на графіки UD, щоб виявити, що ці підкладки поведуться подібним чином, засвідчуючи, що загальна характеристика імпедансу чутлива лише до орієнтації першого шару, що зображено на рис. 1.10 (a) і (b).

Рис. 1.10. Діаграма Боде величини електричного імпедансу та відповіді фазового кута з логарифмічною частотою: (a) одношарового (SP) 0° -орієнтації, двошарового (DP) 0° -орієнтованого поверхневого шару та 8-шарового односпрямованого (UD), 0° -орієнтація шару поверхні, де вставка показує поведінку лінійного імпедансу по відношенню до частоти, (b) характеристика електричного імпедансу для всіх зразків з 0° -орієнтацією шару поверхні, включаючи квазіізотропний і поперечний шари.

Також було виявлено, що другий шар від поверхні не вплинув на загальний відгук, оскільки більша частина струму фактично протікає всередині шару поверхні. Низький імпеданс поверхневого шару порівняно з високим імпедансом шару, багатого смолою (середня товщина близько 30 мкм), ізолює кожен шар. Рис. 1.11 демонструє зображення поперечного перерізу 8-шарового композитного зразка, ламінованого вуглепластиком).

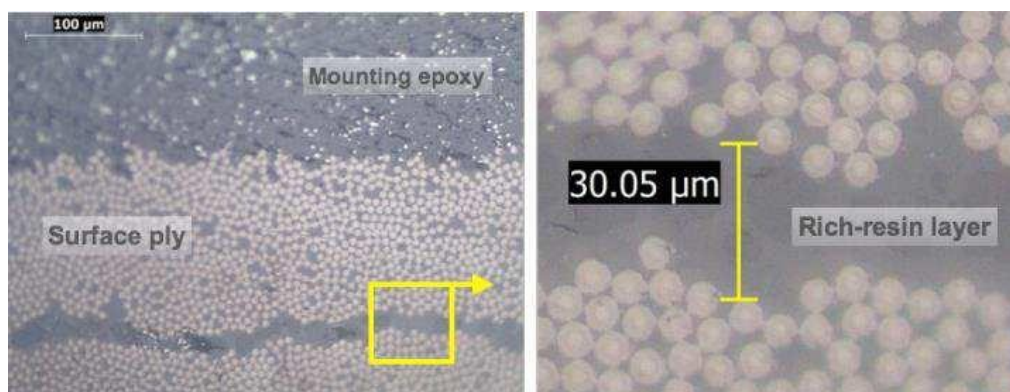


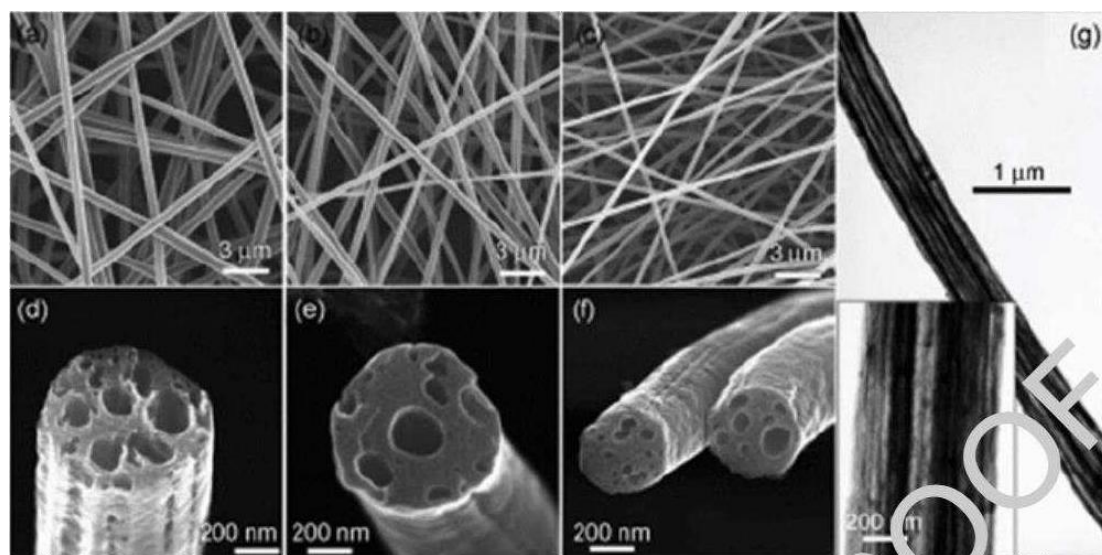
Рис. 1.11. Зображення поперечного перерізу (а) UD підкладки та (б) зображення вставки насиченого шару смоли, що показує середнє значення товщини

Усі підкладки CFRP із шаром, орієнтованим на поверхні під кутом 0° , мали однаковий імпеданс, оскільки всі вуглецеві волокна безпосередньо контактували з електродами, забезпечуючи високопровідні електричні шляхи для потоку струму. Отже, струм найкраще проводить через поверхневий шар, уникаючи нижніх шарів. Між тим, з 45° або 90° - орієнтацією поверхневого шару присутні підкладки, які проникали глибше в композит. Хоча спостерігалась невелика різниця в імпедансі зразків CFRP з різною прикладеною амплітудою вхідної напруги. Як висновок, результати показують, що здатність цієї методики вимірювати глибину сильно залежить від провідності поверхні вздовж напрямку вимірювання.

У роботі [18] показано, коли розміри електрода зменшуються від мікрометрів до нанометрів - спектр імпедансу змінюється від прямої лінії до півкола. Керуючи розміром електрода, відстанню між електродами та розміром масиву, спектри імпедансу можна адаптувати для конкретних застосувань. VACNF pNEA пропонують унікальні переваги, такі як ідеальна поведінка півкола, яка відповідає схемі Рендлса, низький рівень шуму та лінійність при більших амплітудах (25 мВ). ЕІС на основі електронного променя (pNEA) є кращою та підходящою методикою використання біосенсорів та кінетичних досліджень, оскільки вона забезпечує вищу чутливість і стабільність. Науковці зазначили, що можливість використовувати великі амплітуди за допомогою електронного променя відкриє нові можливості для нового класу 1D вуглецевих наноструктур.

Беручи до уваги статтю [19], групою науковців було розглянуто вуглецеве нановолонко за допомогою електропрядіння. Вуглецеві

нановолокна викликають зростаючий інтерес через їхні унікальні хімічні та фізичні властивості, що залежать від їх розміру, площі поверхні та форми. Було показано, що електроспінінг є простою, але потужною технікою одержання вуглецевих нановолокон шляхом карбонізації електросформованих полімерних нановолокон при високій температурі. Також метод можна використовувати для отримання карбонових нановолокон (ВНВ) з діаметром від субмікрметра та від кілька десятків нанометрів до 500 нм. Одним із нещодавніх прикладів отримання вуглецевого нановолокна (методом електропрядіння) з високою площею поверхні є те, що Чан Кім і його співробітники описали синтез і характеристику високопористих вуглецевих нановолокон із порожнистими серцевинами шляхом термічної обробки. Пористі вуглецеві нановолокна були чітко видні за допомогою SEM та FE-SEM. На рис. 1.12 зображено полімерні нановолокна, що містять дві полімерні фази різного складу поліакрилонітрилу (PAN) і поліметилметакрилату (PMMA) (5:5, 7:3 і 9:1).



На рис. 1.12. d–f показано SEM-зображення поперечного перерізу термічно оброблених вуглецевих волокон; чітко видно порожнисті серцевини в одному вуглецевому волокні [8].

Можна побачити, що кількість порожнистих ядер збільшується зі збільшенням концентрації поліметилметакрилату. Крім того, Кай Вей і його колеги також змогли налаштувати площу поверхні і розмір пор нановолокон, змінивши співвідношення полімерів у суміші. Якщо співвідношення PAN і PMMA становить 7:3, PMMA утворює дисперсійну фазу, а PAN утворює безперервну фазу. А якщо співвідношення регулюється до 3:7, то маємо зворотну ситуацію, PAN утворює розривну фазу, а PMMA утворює безперервну фазу. Після термічної обробки можна отримати дуже тонкі вуглецеві нановолокна (нижче 50 нм) з великою площею поверхні. Тож було вказано, що високопористі полотна з вуглецевих нановолокон є перспективними матеріалами для використання електродів, завдяки їхній низькій щільності та високій електропровідності вздовж площини.

Аналізуючи статтю [20], де було досліджено вплив фторування на імпедансні властивості вуглецевих волокон у діапазоні частот від 2 кГц до 2 МГц та виявлено особливості електротранспорту в цих матеріалах. Також дійшли до такої залежності, що чим більше енергії буде зберігатися, тим більше буде ємність, а чим менші електричні опори – швидше процеси зарядки – розрядки.

Розділ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Схема експериментальної установки

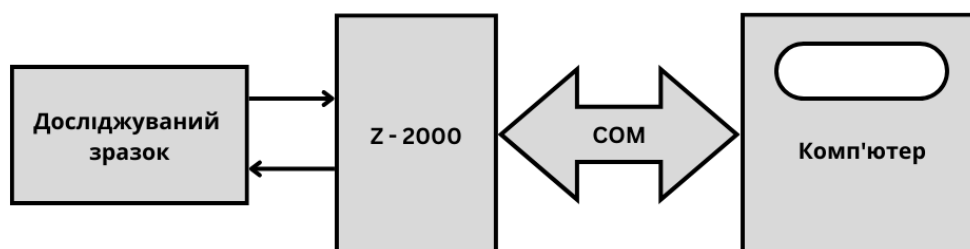


Рис. 2.1. Схема експериментальної установки

Вимірювання сигналів змінного струму проводили за допомогою вимірювача імпедансу Z-2000 в автоматичному режимі. Основний режим роботи полягає в реєстрації частотної залежності активного та реактивного компонентів імпедансу під час застосування на досліджуваний зразок або систему змінної (синусоїдальної) напруги з різними фіксованими амплітудами сигналу.

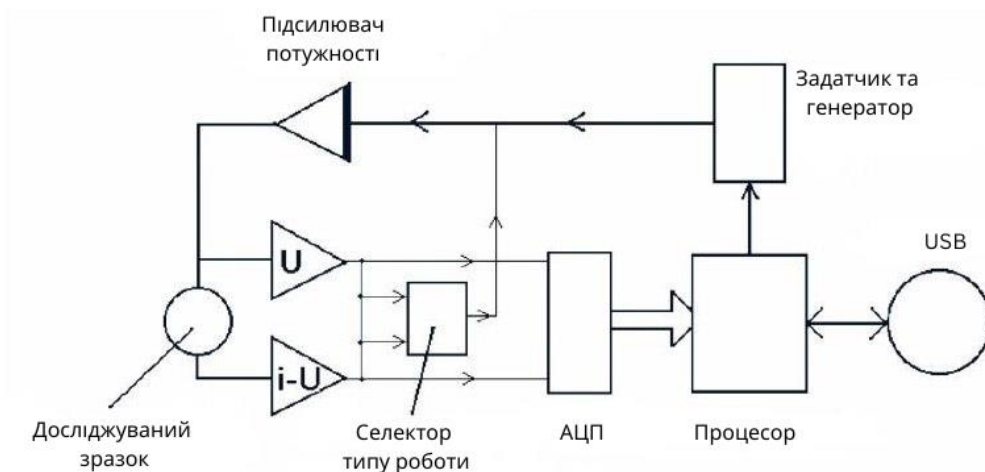


Рис. 2.2. Структурна схема імпедансметра "Z-2000"

Робота приладу заснована на використанні інвертора, який отримує вхідні сигнали від генератора синусоїдальної напруги та сигналу зворотного зв'язку за напругою. Електрометр потенціалу (напруги) та перетворювач струм-напруга підсилюють відповідні сигнали та передають їх на селектор "типу роботи" та входи АЦП. Далі, отримані сигнали струму та напруги обробляються, а з аналізу зсуву фаз та відношення амплітуд цих сигналів розраховуються значення дійсної та уявної частин імпедансу досліджуваного зразка, які можуть бути перераховані в активний опір та ємність цього зразка.

Контроль характеристик та реєстрація забезпечували комп'ютер через послідовний порт з використанням пакета прикладних програм. Також слід зазначити, що вимірювання здійснювалися програмою ZPack_s, що постачається в комплекті з приладом, призначена для повного управління роботи з ним.

Прилад калібрували з порожнім утримувачем зразка. Діапазон напруги становив від -4 до +4 В, а амплітуда сигналу -0,1В. Це було обрано через усунення вибірки нелінійних ефектів. Внутрішнє середнє значення пристрою було вибрано таким, щоб він мав 10 значень на точку, а зовнішнє середнє значення під час зчитування – 10 значень на точку.

Достовірність залежності від напруги забезпечувалась також попереднім відстеженням кінетики імпедансу. Це дозволило нам врахувати цю складову у аналізі результуючих властивостей. Діапазон частот, у якому проводилися вимірювання: 2МГц – 20кГц.

2.2. Вимірювання

Була проведена серія дослідів залежності повного імпедансу від довжини волокна. Такі досліді були пророблені для базового та модифікованого волокон. Дані представлені на рис. 2.3, 2.4, 2.5 та 2.6

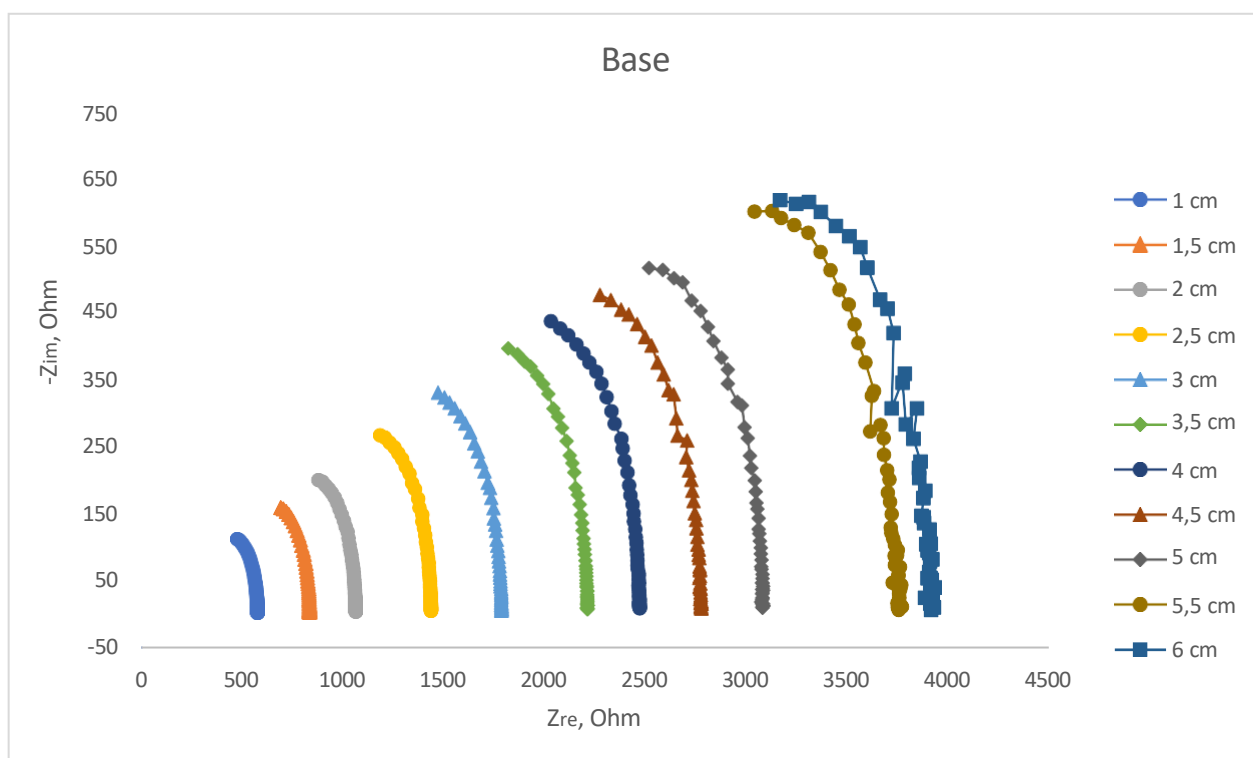


Рис. 2.3. Залежність імпедансу вуглецевого нановолокна без фторування від довжини

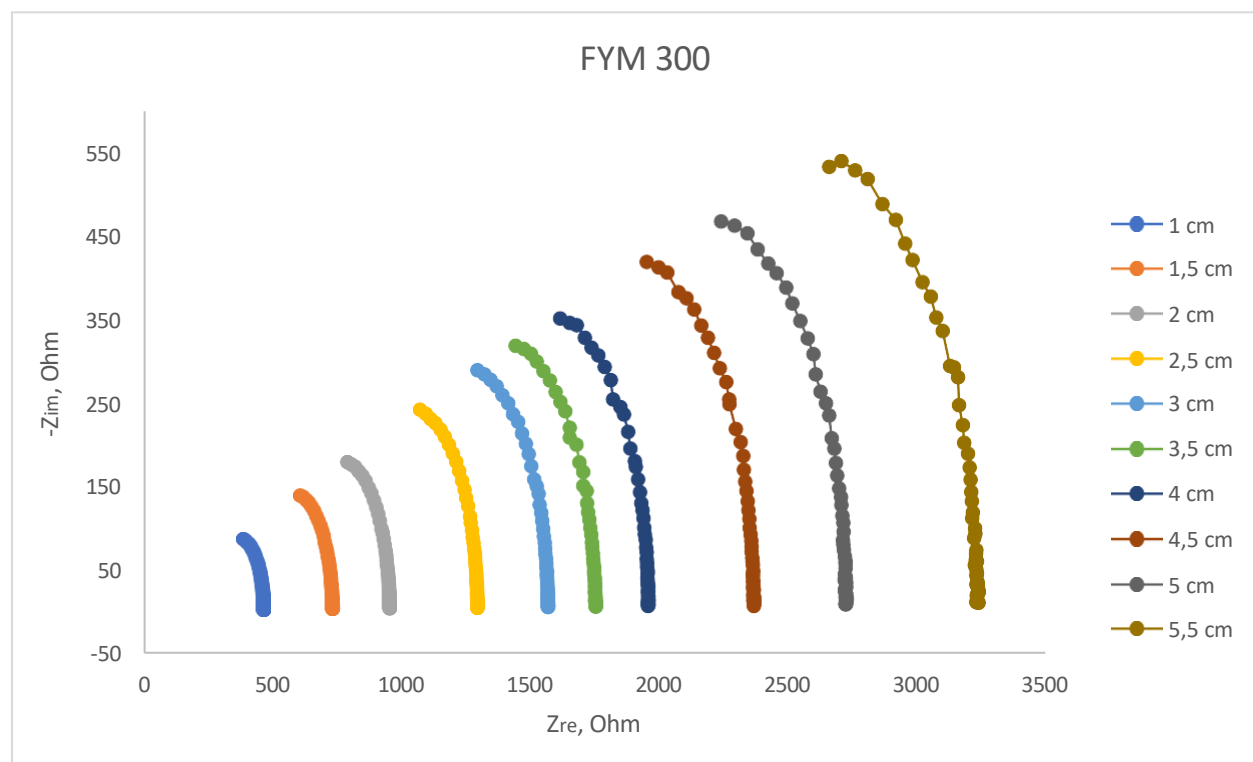


Рис. 2.4. Залежність імпедансу волокна при вторуванні (вторування відбувалося за температури $T=300^{\circ}\text{C}$) від довжини матеріалу

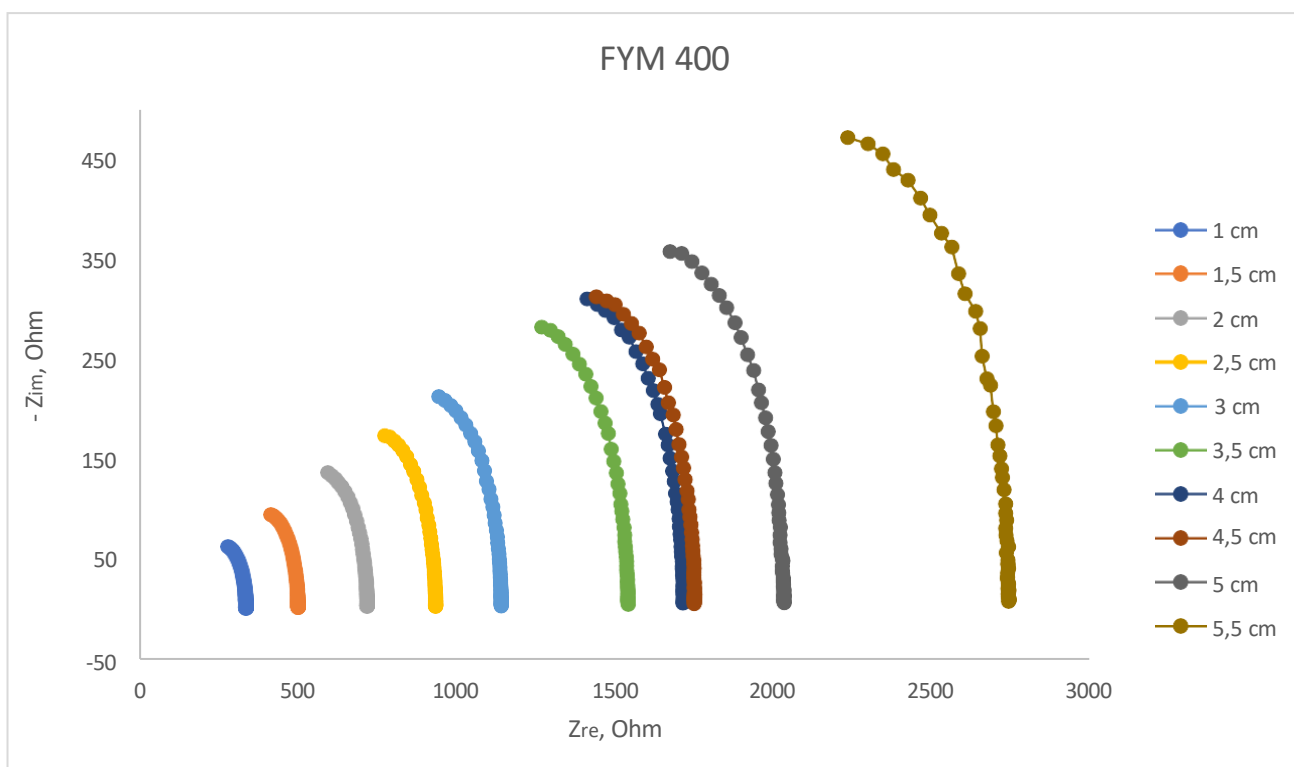


Рис. 2.5. Залежність імпедансу волокна при вторуванні (втурування відбувалося за температури $T=400^{\circ}\text{C}$) від довжини матеріалу

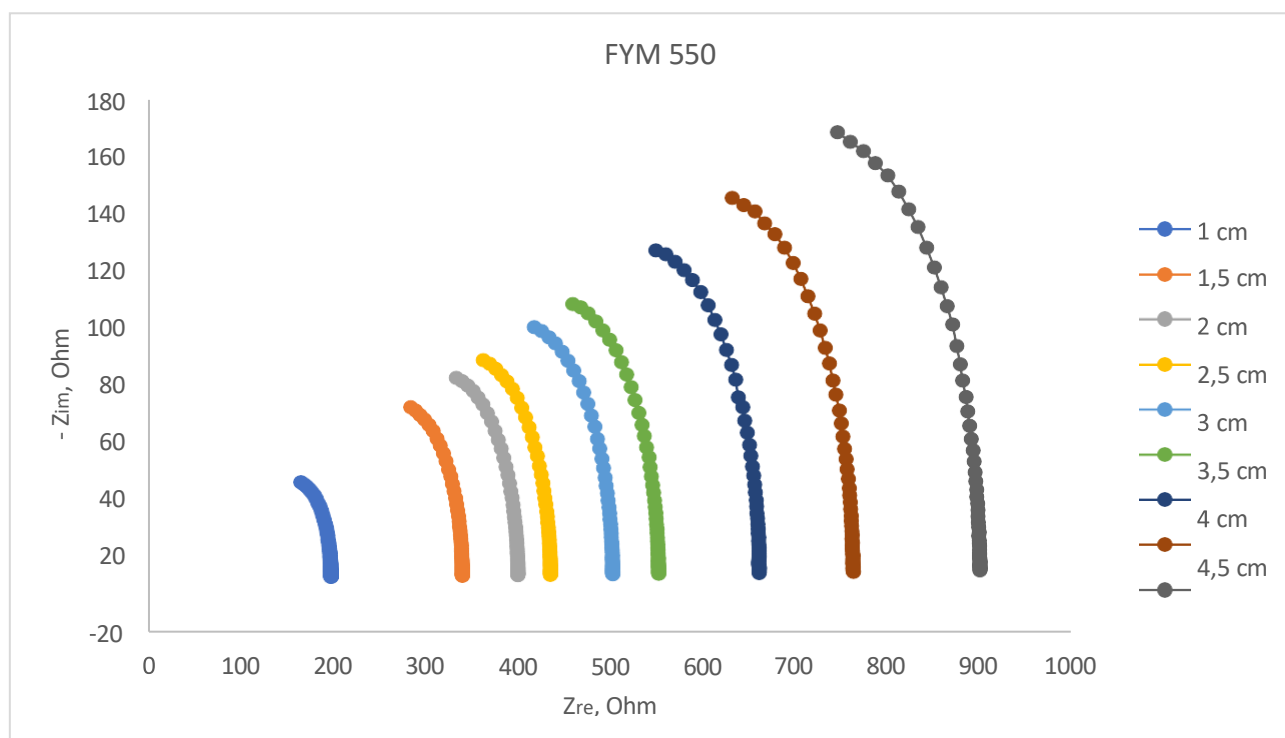


Рис. 2.5. Залежність імпедансу волокна при вторуванні (втурування відбувалося за температури $T=400^{\circ}\text{C}$) від довжини матеріалу

Судячи з отриманих залежностей, бачимо, що зміни не мали принципового характеру отримали півкола, які лінійно зростають.

Також було досліджено залежність реальної та уявної складових повного імпедансу від довжини нитки при дії різних частот на досліджуваний зразок.

Продемонструємо результати на рис. 2.7, 2.8 та 2.9.

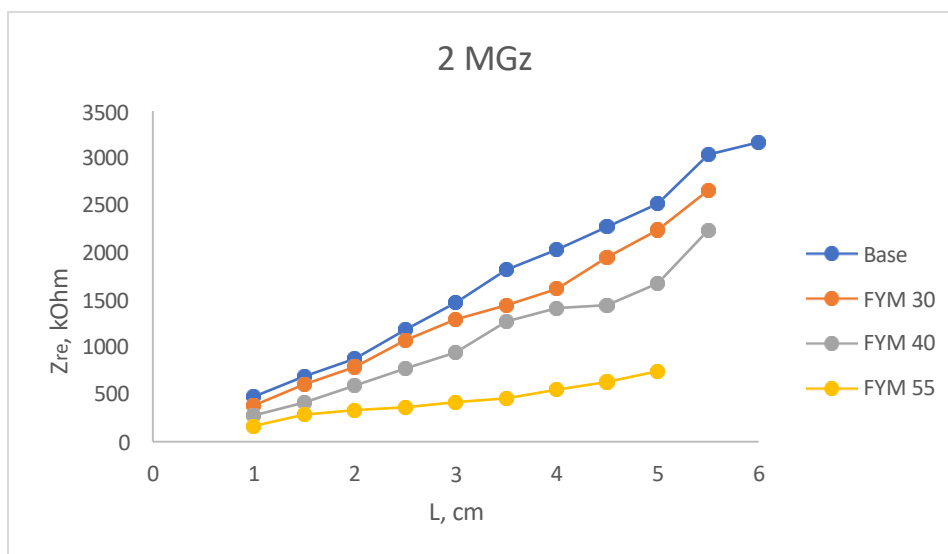


Рис. 2.7. Залежність Z_{re} від довжини нитки при частоті 2 МГц

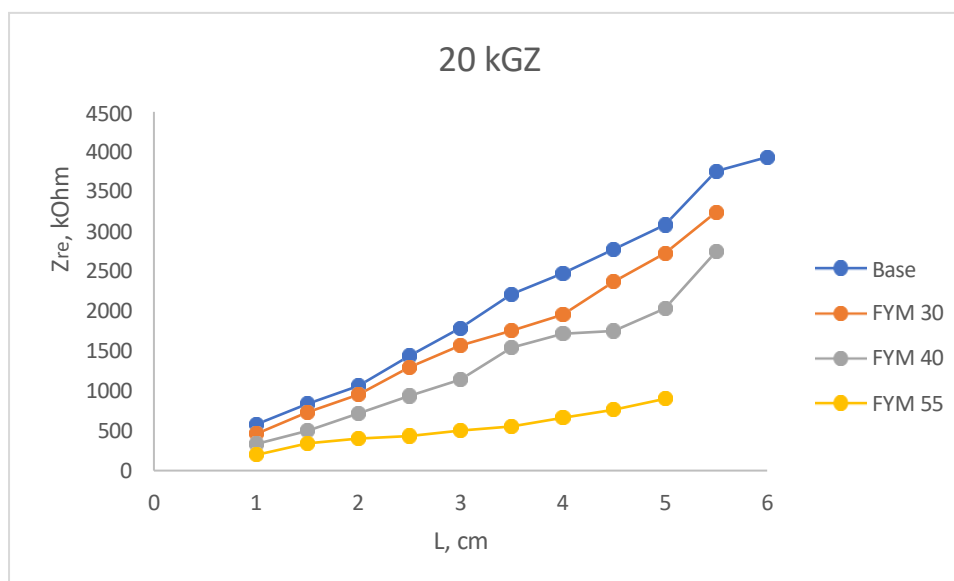


Рис. 2.8. Залежність Z_{re} від довжини нитки при частоті 20 кГц

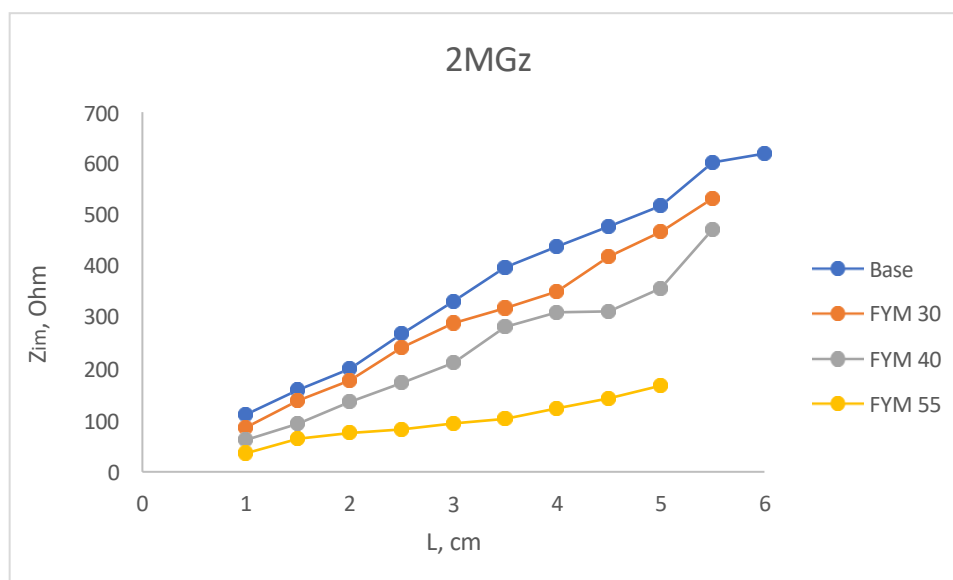


Рис. 2.9. Залежність Z_{im} від довжини нитки при частоті 2 МГц

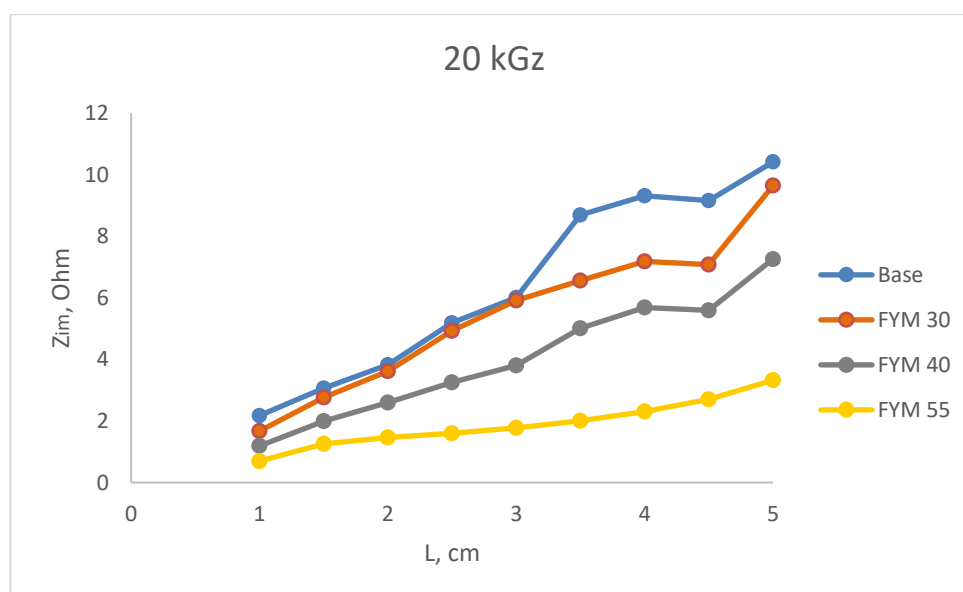


Рис. 2.10. Залежність Z_{im} від довжини нитки при частоті 20 кГц

На рис. 2.11 зображені залежності опору та ємності суперконденсаторного пристрою від температур вторування вуглецевого нановолокна.

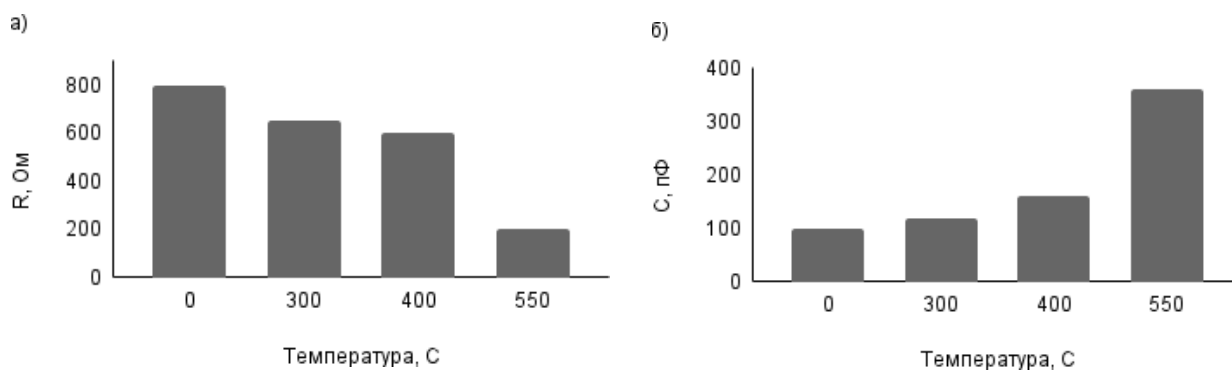


Рис. 2.11. Залежності електричного опору вуглецевого волокна (а) та ємності суперконденсаторного пристрою (б) від температури фотрування.

Судячи з отриманих залежностей, було встановлено, що при підвищенні температури втрування матеріалу, знижується загальний опір.

ВИСНОВКИ

У роботі було розглянуте вуглецеве нановолокно, як матеріал для суперконденсаторів, що має значну кількість переваг завдяки високій щільності потужності та великій питомій площі поверхні, добрій електропровідності, еластичності, високій хімічній та термічній стабільності.

Пояснення моделі залежності імпедансу від температури модифікації дозволить підібрати оптимальні умови виготовлення імпедансного матеріалу для суперконденсаторів.

Аналіз графіків показав, що збільшення температури фторування карбонового нановолокна приводить до зменшення опору досліджуваних зразків та збільшення ємності.

Також за допомогою графіків залежності імпедансу від температури фторування можна визначити покращені умови виготовлення вуглецевого матеріалу для суперконденсаторів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1]. Review—An Overview on Supercapacitors and Its Applications. S. Chakraborty and Mary N. L. 2022 *J. Electrochem. Soc.* 169 020552, DOI 10.1149/1945-7111/ac5306
- [2]. Parnia Forouzandeh, Vignesh Kumaravel, and Suresh C. Pillai, “Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances.” *Catalysts*, 10, 969 (2020).
- [3]. Z. S. Iro, C. Subramani, and S. S. Dash, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 10628 (2016).
- [4]. Carbon Nanofiber as Electrode Materials for Supercapacitors, Bibekananda De, Soma Banerjee, Kapil Dev Verma, Tanvi Pal, P. K. Manna, and Kamal K. Kar, Chapter 7
- [5]. Carbon coated halloysite nanotubes as efficient sulfur host materials for lithium sulfur batteries, Y.Y. Wang et al., *Appl. Clay Sci.*, (2019)
- [6]. Chemical vapor deposition of 3D graphene/carbon nanotubes networks for hybrid supercapacitors, X.N. Zang et al., *Sens. Actuators A*, (2020)
- [7]. A novel wire-shaped supercapacitor based on MnO₂ nanoflakes and carbon nanotubes with high performance synthesized by sacrificial template method, Q. Zhang et al., *Appl. Surf. Sci.*, (2021)
- [8]. Highly flexible, freestanding supercapacitor electrodes based on hollow hierarchical porous carbon nanofibers bridged by carbon nanotubes, J. Zhu et al., *Chem. Eng. J.*, (2022)
- [9]. Chemical vapor deposition of 3D graphene/carbon nanotubes networks for hybrid supercapacitors, X.N. Zang et al., *Sens. Actuators A*, (2020)

- [10]. Biopolymer phytigel-derived porous nanocarbon as efficient electrode material for high-performance symmetric solid-state supercapacitors, K. Karuppasamy et al., *J. Ind. Eng. Chem.*, (2019)
- [11]. A Study of Carbon Nanofibers and Active Carbon as Symmetric Supercapacitor in Aqueous Electrolyte: A Comparative Study, Allan Daraghmeh, Shahzad Hussain, Iyad Saadeddin, Llorenç Servera, Elena Xuriguera, Albert Cornet & Albert Cirera, *Nanoscale Res Lett* 12, 639 (2017).
- [12]. N-doped crumpled carbon nanotubes as advanced electrode material for supercapacitor, Shuang Zong, Juan Du, Aibing Chen, Xueqing Gao, Kabir O. Otun, Xinying Liu, Linda L. Jewell, 2022
- [13]. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. All three parts, David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, JCT CoatingsTech.
- [14]. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications, Hend S. Magar,¹ Rabeay Y. A. Hassan,^{1,2} and Ashok Mulchandani^{3,4}, Huangxian Ju, Academic Editor, *Sensors (Basel)*. 2021 Oct; 21(19): 6578.
- [15]. Self-assembled nanostructures for bioanalysis, Donghai Lin, William E. Lee Thompson Tang, Amr M. Mohammed D. Jed Harrison, Abebaw B Jemere, Defence Research and Development Canada, May 2015.
- [16]. Electrochemical impedance spectroscopy, Orazem, M. E.; Tribollet, B., 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2017.
- [17]. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications, Hend S. Magar,¹ Rabeay Y. A. Hassan,^{1,2} and Ashok Mulchandani, Huangxian Ju, Academic Editor.

- [18]. Characterization of Carbon Nanofiber Electrode Arrays Using Electrochemical Impedance Spectroscopy: Effect of Scaling Down Electrode Size, Siddiqui, S., Arumugam, P. U., Chen, H., Li, J., & Meyyappan, M. (2010).
- [19]. Application of Nanofibers in Supercapacitors, Kai Wei, Ick-Soo Kim, In book: Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications (pp.163- 181), March 2014.
- [20]. Influence of fluorination on the impedance of carbon fibers, Y.S. Milovanov, I.V., Gavrilchenko, A.N. Zaderko, I.I. Ivanov, V.A. Skryshevsky, 11th, International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties”, (NAP-2021), Odesa, Ukraine, Sept. 5-11, 2021.