

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

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ  
проф. Скришевський Валерій Антонович  
Протокол № \_\_\_\_\_ засідання кафедри  
Від “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ  
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ВОЛОКОН**

Випускна кваліфікаційна робота магістра  
студента спеціальності  
105 Прикладна фізика та наноматеріали  
ОП «Нанофізика та наносенсорика»  
Крайніченко Роман Тарасович  
Науковий керівник  
Доцент кафедри нанофізики  
конденсованих середовищ  
к.ф.-м.н. Гаврильченко Ірина Валеріївна

Оцінка захисту роботи  
\_\_\_\_\_

Київ – 2022 р.

## Реферат

У ході роботи досліджувався вплив фторування на імпедансні властивості вуглецевих наноструктурованих волокон. Для вимірювань використовувався метод імпедансної спектроскопії. Вимірювання проводились у діапазоні частот від 2 МГц до 20 кГц. Амплітуда змінної напруги становила 100 мВ.

Дослідження проводились для визначення, які параметри досліджуваного матеріалу можливо покращити фторуванням, для більшої придатності матеріалу у виготовленні суперконденсаторів.

**Ключові слова:** вуглецеві наноструктуровані волокна, імпедансна спектроскопія, суперконденсатор, фторування.

## Зміст

Вступ.....	4
Розділ 1. Огляд літератури .....	5
1.1 Суперконденсатори.....	5
1.2 Імпедансна спектроскопія .....	8
Розділ 2. Експериментальна частина .....	12
2.1 Характеристики зразків .....	12
2.2 Схема установки.....	13
2.3 Вимірювання.....	14
Висновки .....	24
Література .....	2

## Вступ

Стрімкий розвиток сучасної електроніки сприяє зменшенню розмірів приладів і пошуку новітніх матеріалів. Так електронні компоненти перейшли до мікро- та нанорозмірів, у свою чергу, зберігши або, навіть, покращивши свої електричні характеристики.

Одним з прикладів сучасних компонентів є суперконденсатори, що можуть слугувати як основні елементи живлення, так і у якості буферних елементів, що згладжують провали напруги. Гіпотетично можливо модифікувати такі пристрої вибором матеріалів, з яких виготовляються їхні електроди. У свою чергу електроди можуть покриватись активованим вугіллям для збільшення площі поверхні.

Матеріал, що може бути використаний у якості електродів – вуглецеві наноструктуровані волокна. Цей матеріал має пористу структуру, що робить непотрібним покриття електродів, адже саме волокно має велику площу поверхні. Попередньо можна піддавати вуглецеві волокна модифікації для покращення їх характеристик. Щоб визначити як саме впливають на волокна модифікації, застосовуються різні методи досліджень.

Імпедансна спектроскопія – один з доволі інформативних методів, що застосовується при дослідженнях електричних характеристик пористих матеріалів. Цей метод дозволяє відокремлювати характеристики електропровідності, що залежать від різних структурних складових. Такі можливості надають змогу отримати достовірні дані, саме тому цей метод був використаний у роботі.

*Мета:* Виміряти та дослідити повний імпеданс зразків вуглецевих наноструктурованих волокон. Порівняти зразки, модифіковані фторуванням із різними температурними режимами.

*Актуальність:* Вуглецеві нановолокна є потенціально придатним матеріалом для створення суперконденсаторів на його основі. Для з'ясування можливості його використання потрібно проаналізувати його характеристики при прикладенні до нього струму.

## Розділ 1. Огляд літератури

### Суперконденсатори

Суперконденсатори – це електрохімічні конденсатори, що відрізняються від звичайних тим, що мають практично необмежену довговічність, більш низькі втрати струму та великі значення питомої потужності. В перспективі вони зможуть замінити звичайні батареї, що робить їх цікавими для досліджень [6].

Важливою відмінністю від акумуляторів є імпульсна подача струму, а не постійна. В той же час потужність значно вища. Час роботи, тобто заряджання та розряджання, суперконденсатора значно швидша.

Суперконденсатор являє собою елемент з двома електродами, між якими знаходиться електроліт. Електроди виготовлені у вигляді пластини з певного матеріалу та додатково можуть покриватися пористим матеріалом (активованим вугіллям).

Одна з ключових відмінностей суперконденсатора від звичайного конденсатора – між електродами суперконденсатора не просто діелектрик, а подвійний електричний шар. Завдяки цьому між електродами утворюється дуже мала відстань, а електрична ємність значно зростає.

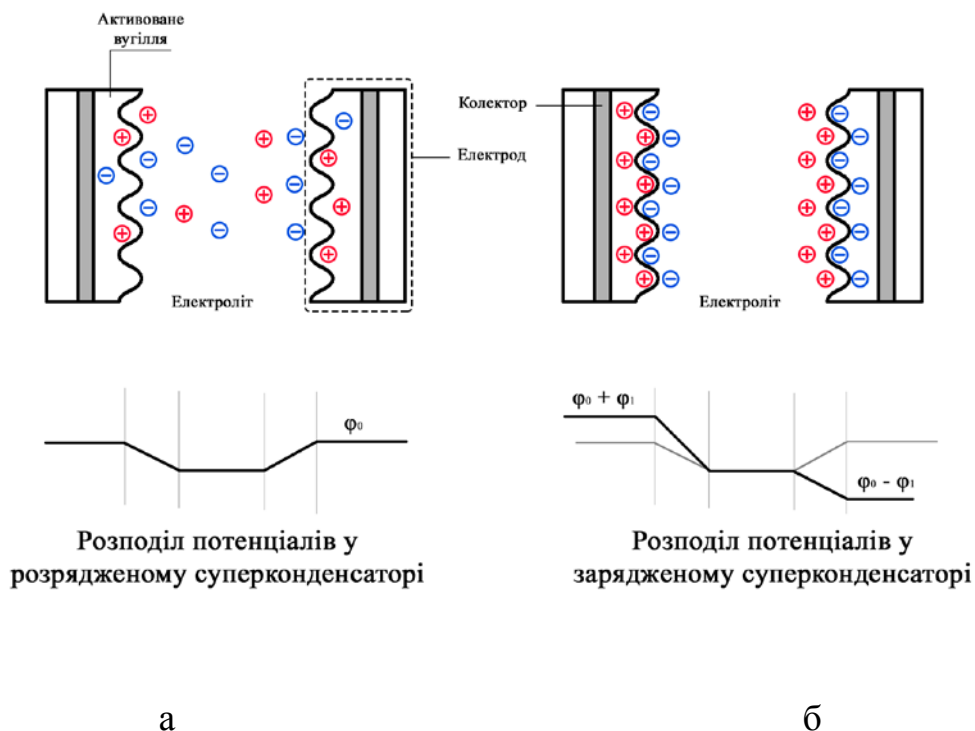


Рис. 1. Схематичне зображення структури та розподілу потенціалів у

*розрядженому (а) та зарядженому (б) суперконденсаторах.*

За своїми характеристиками суперконденсатори займають проміжну ланку між акумуляторами та звичайними конденсаторами. Завдяки великій ємності, суперконденсатори стають гарною альтернативою для акумуляторів у широкому спектрі малоспоживаючих пристроїв.

Ємність – один із найважливіших параметрів для будь-якого накопичувача енергії. За величиною питомої ємності на одиницю маси суперконденсатори значно перевершують звичайні конденсатори, але своє чергу так само сильно поступаються акумуляторам. З цієї причини вартість одиниці ємності для суперконденсаторів виявляється значно вище, ніж акумуляторів.

Другим за важливістю параметром накопичувача є розрядний струм. За цим показником виграють звичайні конденсатори, які через низький власний опір здатні витримувати величезні імпульси струму. Акумулятори навпаки відрізняються високим опором та надзвичайно чутливі до великих розрядних струмів. Наприклад, літій-іонні акумулятори схильні до перегріву та руйнування при швидкому розряді. Суперконденсатори характеризуються вищим послідовним опором, ніж прості конденсатори, проте існують моделі, здатні витримувати розрядні струми до сотень ампер.

Високий опір створює проблеми не тільки з погляду розігріву, але і з погляду просідання напруги при імпульсному навантаженні. Імпульсне споживання притаманно більшості сучасних систем, але особливо яскраво воно проявляється у пристроях з бездротовими радіопередавачами. При передачі даних бездротовим каналом споживання системи істотно зростає, проте акумулятор не здатний видати потрібну потужність миттєво. Через це напруга на навантаженні просідає і може опуститися нижче порогового значення. Порогове значення обмежує мінімально допустиму напругу живлення, нижче за яке відбувається відключення пристрою. На рис. 3 граничне значення становить 1 В. В результаті просідання напруги пристрій відключається, незважаючи на те, що рівень заряду акумулятора насправді залишається високим. У багатьох випадках з цією проблемою не можуть впоратися навіть конденсатори, що розв'язують.

Суперконденсатори здатні видавати досить високу імпульсну потужність і дозволяють вирішити проблему просідання напруги. Для цього суперконденсатор вмикається паралельно з акумулятором. В даному випадку такий елемент не тільки запобігає помилковим вимкненням системи, але й захищає акумулятор від пікових струмів, які негативно впливають на термін його служби і можуть у деяких випадках викликати його перегрів та руйнування

[6]. Таким чином, режим буферного елемента є одним із основних варіантів використання суперконденсаторів.

Однак при використанні суперконденсатора як основний елемент живлення необхідно враховувати дві важливі особливості.

- Суперконденсатори мають низьку робочу напругу 2,3 – 2,75 В. Цього не завжди достатньо, а отже, може знадобитися послідовне включення декількох елементів, що призведе до зменшення сумарної ємності. У той же час у Li-ion акумуляторів номінальна напруга становить 3,6, що є оптимальним значенням для більшості сучасних мікросхем.
- Ще одним недоліком суперконденсаторів є лінійний характер розрядження. Звісно, передбачувана форма розряду це добре, проте завжди. З цієї причини для нормальної роботи пристрою може знадобитися додатковий регулятор. У той же час акумулятори характеризуються відносно невеликим зменшенням напруги робочого діапазону.

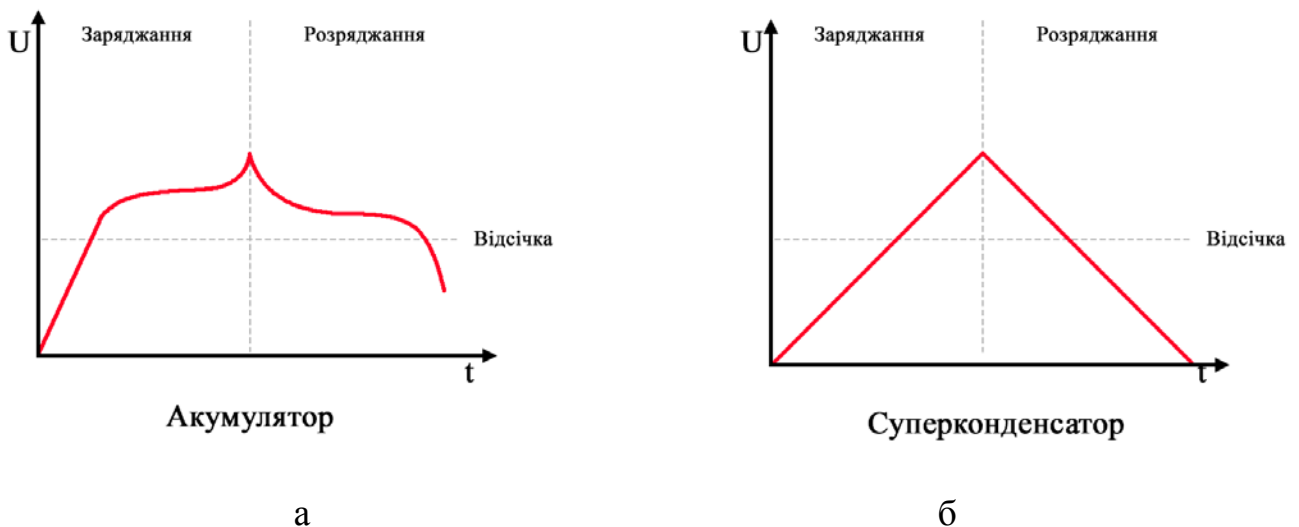
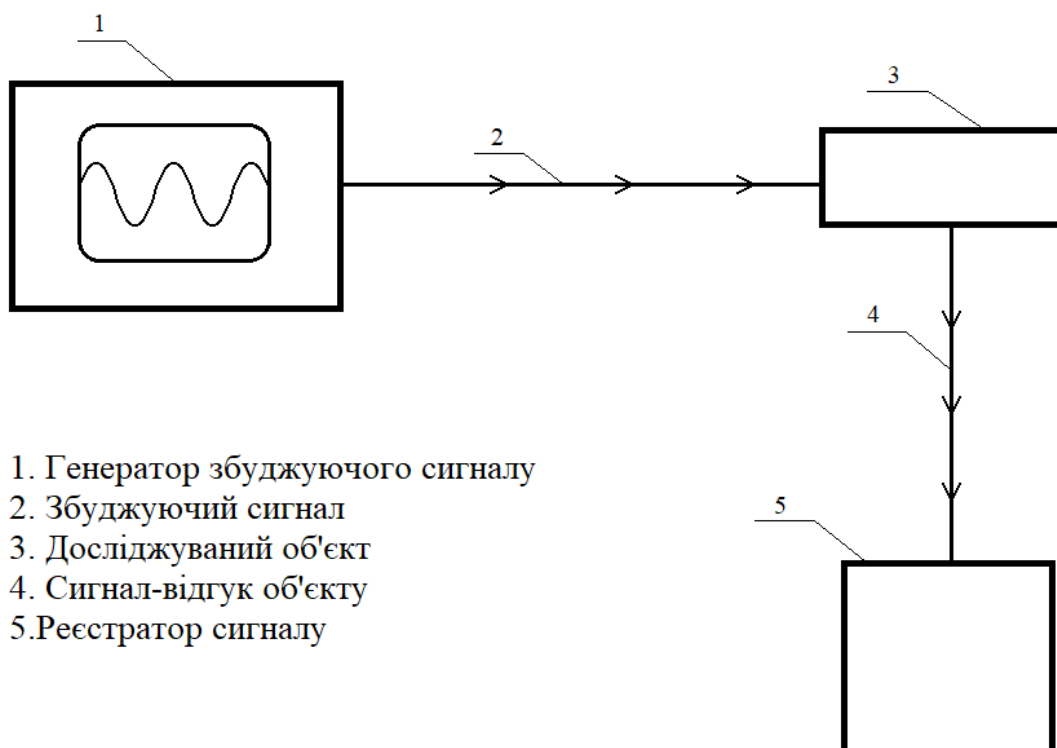


Рис. 2. Графіки залежностей  $U(t)$  для акумулятора (а) та суперконденсатора (б).

## 1.2 Методика імпедансної спектроскопії

Імпедансна спектроскопія застосовується для дослідження границі розподілу металевих, металооксидних, напівпровідникових, діелектричних та транспортних властивостей матеріалів, встановлення механізму електрохімічних реакцій, дослідження властивостей пористих електродів, пасивних поверхностей і пасивних елементів, оцінки стану електрохімічних батарей і суцільності полімерних покриттів.



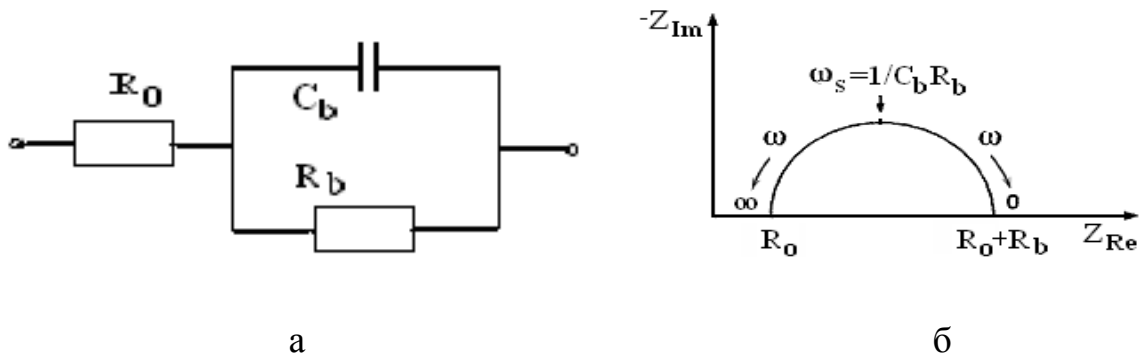
*Рис. 3. Принципова схема методики імпедансної спектроскопії*

На досліджуваний об'єкт (3) з генератора сигналу (1) подається збуджуючий сигнал (2). У відповідь на збудження, об'єкт посилає сигнал відгук (4), що реєструється (5) на виході. Результатом вимірювання є покази імпедансу, що складається з реальної та уявної частини. Також з отриманих даних визначаються опір та ємність.

Метод імпедансної спектроскопії застосовується для досліджень електричних характеристик пористих структур. Цей метод являється досить інформативним: аналіз отриманих даних повного імпедансу досліджуваних систем із застосуванням методу еквівалентних схем дозволяє досліджувати кожен складову, що впливає на електропровідність.

На основі даних імпедансу будуються наступні еквівалентні схеми:

*Лінійна еквівалентна схема:*



*Рис. 4. Еквівалентна лінійна схема резисторів та ємностей дисперсної системи (а) та залежність імпедансу (б).*

Активна та реактивна складові комплексного опору  $Z(\omega)$ , що залежить від частоти – опори  $R_0$ ,  $R_b$  та ємність  $C_b$  відповідно.

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad (1)$$

де  $Z_{Re}$ ,  $Z_{Im}$  – дійсна і уявна компоненти повного імпедансу і відповідно дорівнюють:

$$Z_{Re} = R_0 + \frac{R_b}{1 + \omega^2 C_b^2 R_b^2} \quad (2)$$

$$Z_{Im} = \frac{\omega C_b R_b^2}{1 + \omega^2 C_b^2 R_b^2} \quad (3)$$

Нелінійна еквівалентна схема:

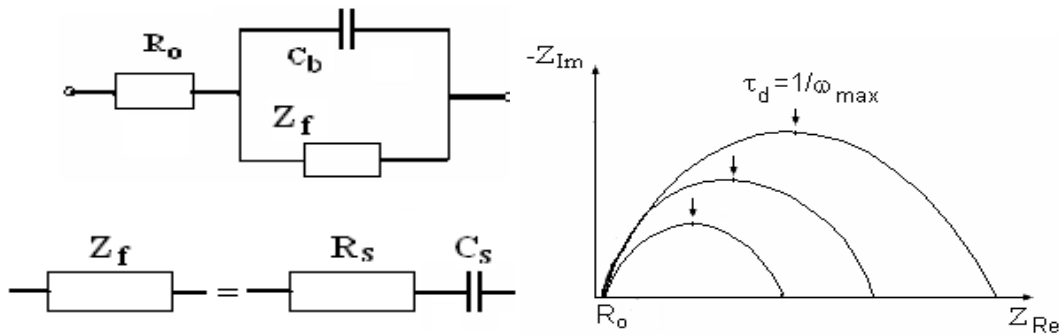


Рис 5. Еквівалентна нелінійна схема резисторів та ємностей дисперсної системи (а) та залежність імпедансу (б).

При дослідженні спектру на низьких частотах має місце дисперсія амплітуди імпедансу та фазового кута зсуву. Вони виникають через наявність іонно-протонної складової. Вплив цього ефекту можна спостерігати на отриманих графіках імпедансу – відбувається зміщення центрів отриманих напівкіл відносно уявної осі. Таке зміщення пов'язане з частотою релаксації.

Залежність імпедансу від частоти для нелінійної схеми має вигляд:

$$Z_{Re} = R_0 + \frac{R_b}{1+(i\omega\tau_b)^s} \quad (4)$$

де  $\tau_b = (R_b C_b)^{1/s}$  – в першому наближенні, середнє значення ефективного часу релаксації

s – зміщення центра півкола.

Нелінійна еквівалентна схема з урахуванням концентраційного імпедансу Варбурга:

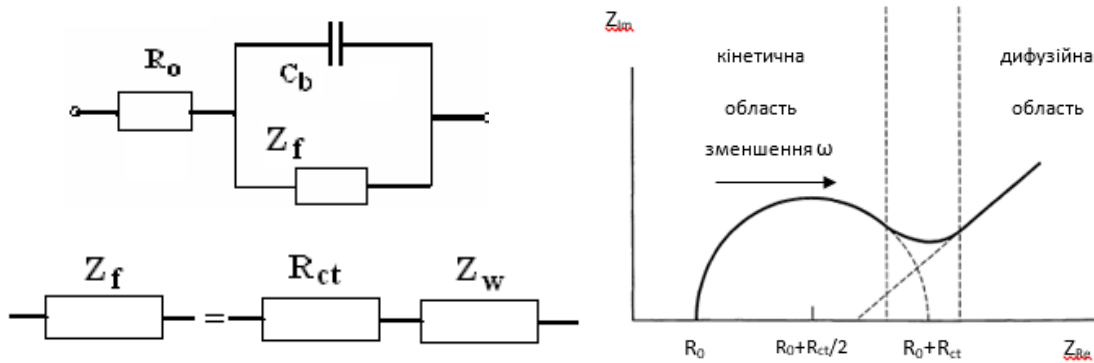


Рис. 6. Еквівалентна схема дисперсної системи (а) та відповідна залежність імпедансу (б) з урахуванням концентраційного імпедансу Варбурга.

На графіку можна спостерігати напівколо та пряму лінію. Напівколо відповідає за кінетичну область, пряма лінія – дифузійна область.

Характерною ознакою дифузійного імпедансу Варбурга є лінійна залежність активного та ємнісного опору від  $\omega^{-1/2}$ :

$$Z_{Im} = \frac{1}{\omega C} = A \omega^{-1/2} \quad (5)$$

$$Z_{Re} = R_o + A \omega^{-1/2} \quad (6)$$

Концентраційна стала визначається за кутом нахилу:

$$A = \frac{\gamma}{z^2 F^2 C_i \sqrt{2D_i}}$$

$D_i$  – коефіцієнт дифузії іонів

$C_i$  – концентрація в об'ємі

## Розділ 2. Експериментальна частина

### Характеристики зразків

Підготовка зразків проводилась за методикою, описаною у роботі [7]. Використовувалось наноструктуроване волокно з вуглецевого матеріалу. Вихідний матеріал містив велику кількість золи. Для даного експерименту матеріал був підданий обеззолюванню за такою методикою:

Для зниження зольності матеріалу, його, нарізаним на прямокутники по 10 см<sup>2</sup>, помістили в 1.5 л РЕ ємність, додали туди 70 г Трилон Б 9 (pigum) і 150 мл аміаку (25%, pro analysi), залили водою доверху. Через 1,5 доби Трилон злили, віджали, промили водою, залили 10% лимонною кислотою на добу. Злили лимонну, залили 100 мл концентрованої плавикової на добу, потім додали 100 мл 15% соляної. Витримали 4 доби. Промили водою, потім розведеним аміаком і знову водою до нейтрального рН. Висушили на повітрі за кімнатної температури.

Аналіз зольності відмитого матеріалу

$50.0180 - 49.0307 = 0.9873$  маса сухого вуглецевого нановолокна

$49.0288 - 49.0282 = 0.0006$  маса золи

При спалюванні утворилася зникаюча мала кількість світлої золи.

Зольність – 0.06%

Вуглецеві наноструктуровані волокна, що застосовувались у роботі, мають високу нанопористість і питому поверхню близько 1200 м<sup>2</sup>/г. Зразки були піддані фторуванню шляхом нагрівання при температурах: 300°C, 400°C і 550°C.

## 2.2 Схема установки

У ході роботи використовувався вимірювач імпедансу Z-2000 в автоматизованому режимі. Керування і реєстрація характеристик проводились комп'ютером через послідовний порт за допомогою пакету прикладних програм. Прилад калібрувався на порожньому тримачі зразка. Діапазон напруг становив від -4 до +4 В, амплітуда сигналу – 0.1 В. Такі параметри були обрані у зв'язку з упередженням нелінійних ефектів у зразках. Як внутрішнє усереднення у приладі, так і зовнішнє – обиралось 10 значень на точку.

Достовірність залежностей від напруги також забезпечувалась попереднім відстежуванням кінетики імпедансу для подальшого врахування цієї складової при аналізі результуючих характеристик.

Діапазон частот, на яких проводились виміри: 2МГц – 20кГц.

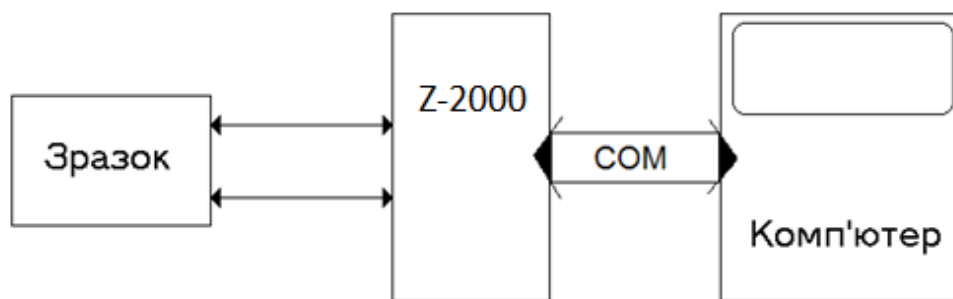


Рис 7. Схема експериментальної установки.

## 2.3 Вимірювання

Вимірювання проводились за нормальних умов. Досліджувались залежності імпедансу від довжини та фторування зразків в діапазоні частот і при сталій частоті.

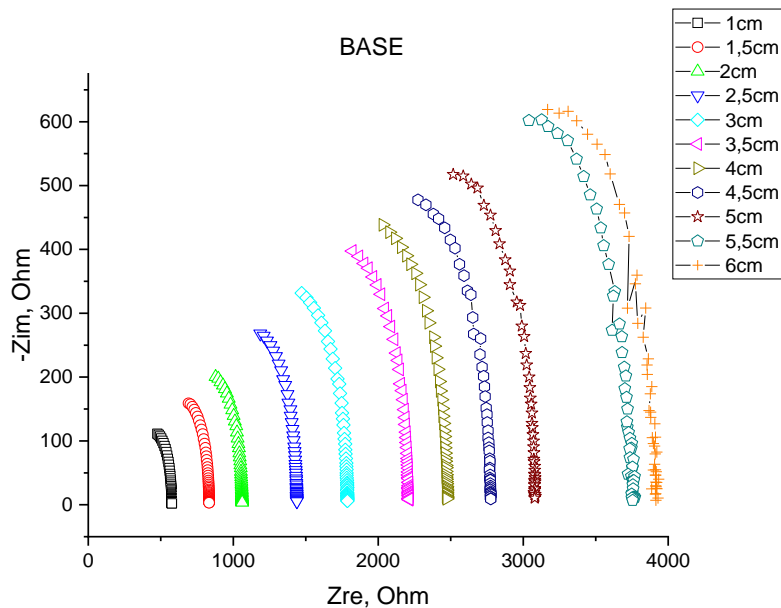


Рис. 8. Залежність імпедансу базового зразку від довжини.

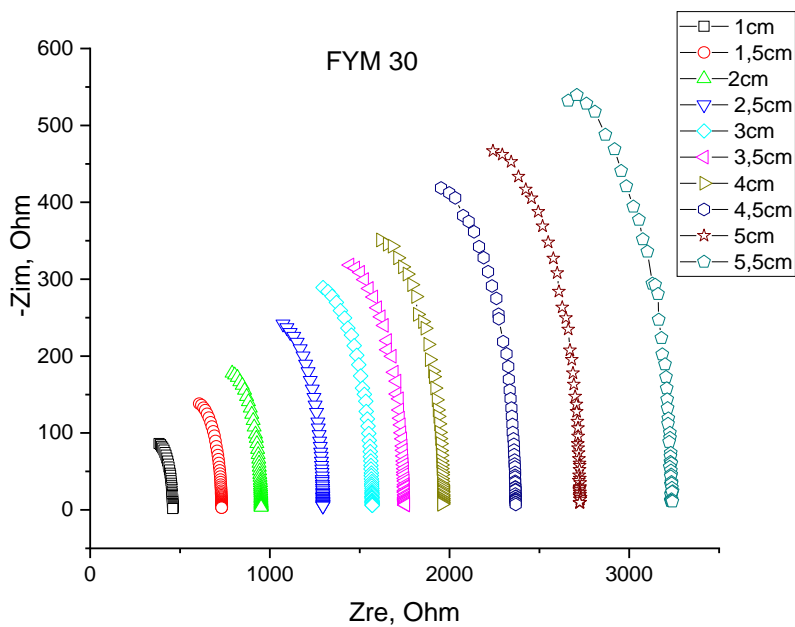


Рис. 9. Залежність імпедансу зразку FYM 30 від довжини.

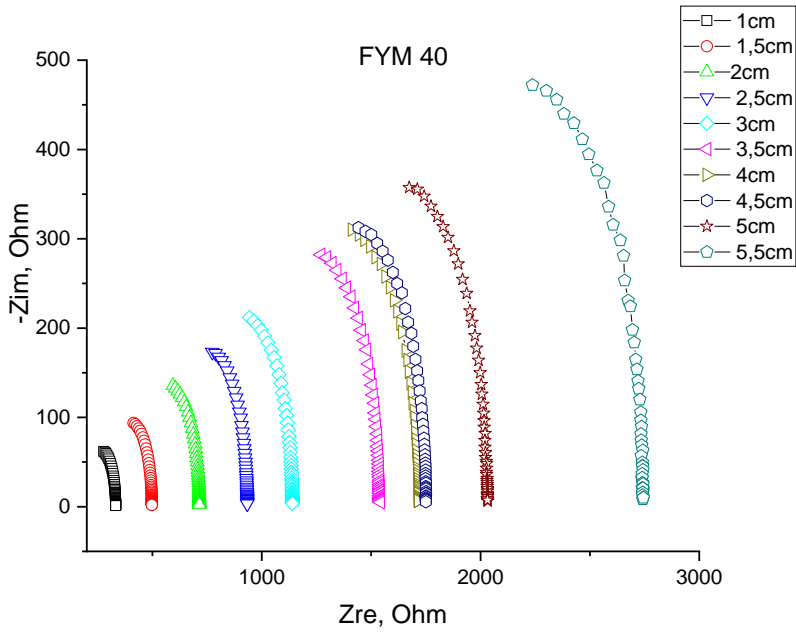


Рис. 10. Залежність імпедансу зразку FYM 40 від довжини.

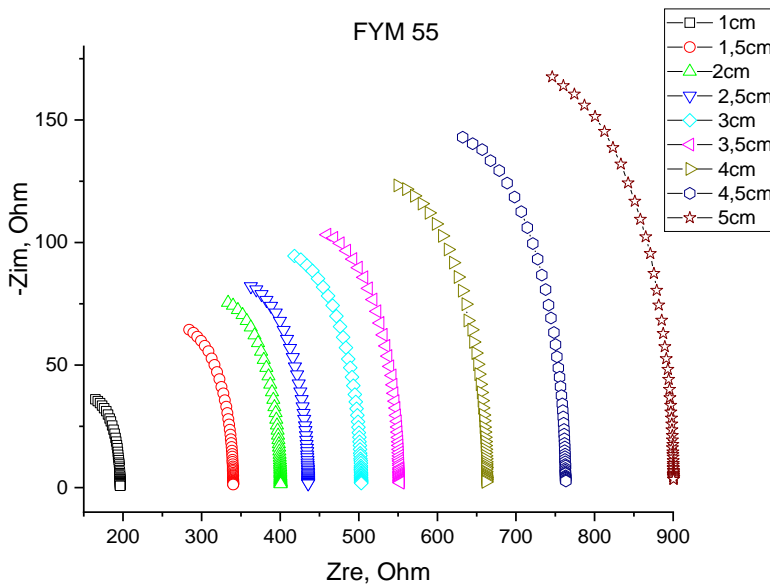


Рис. 11. Залежність імпедансу зразку FYM 50 від довжини.

Вимірювання імпедансу на різних довжинах зразків показали, що зі збільшенням довжини помітне зростання імпедансу.

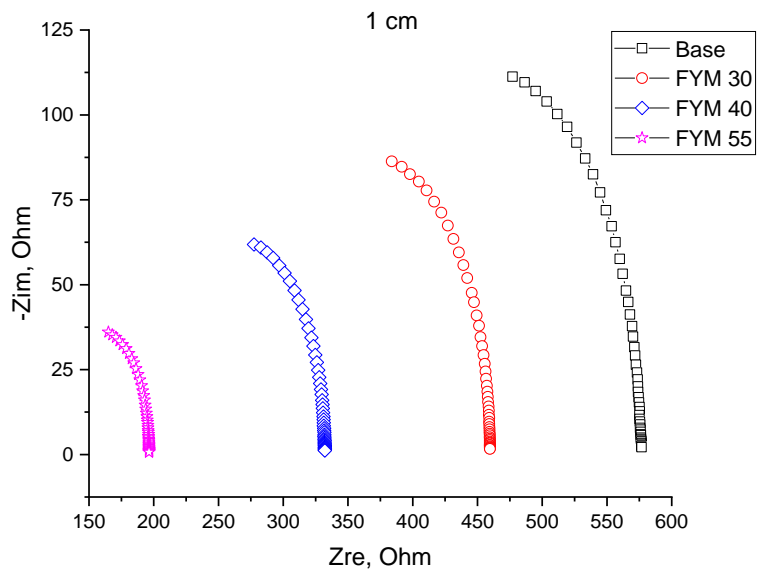


Рис. 12. Залежність імпедансу зразків із довжиною 1 см від фторування.

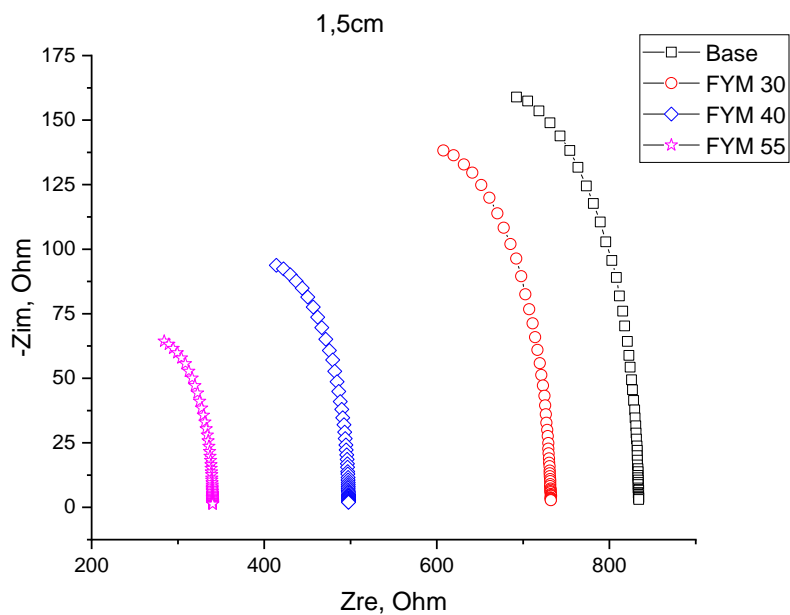


Рис. 13. Залежність імпедансу зразків із довжиною 1.5 см фторування.

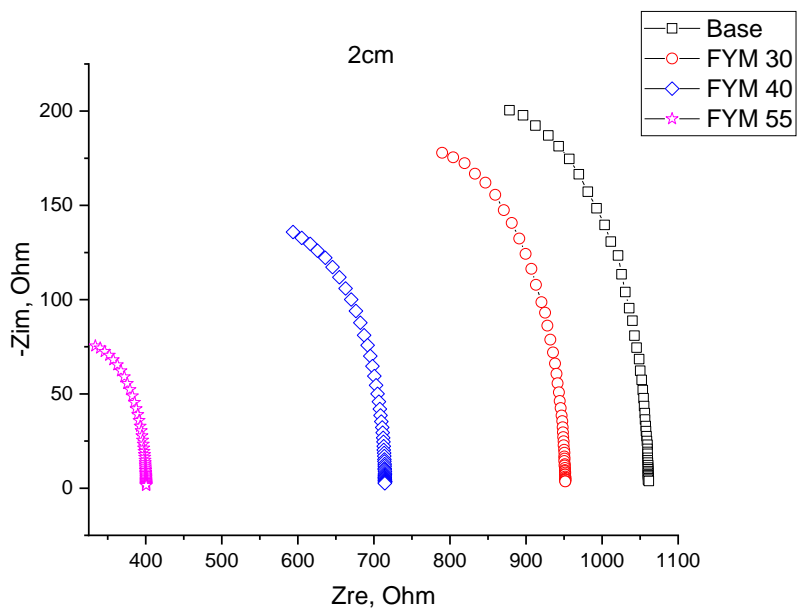


Рис. 14. Залежність імпедансу зразків із довжиною 2 см фторування.

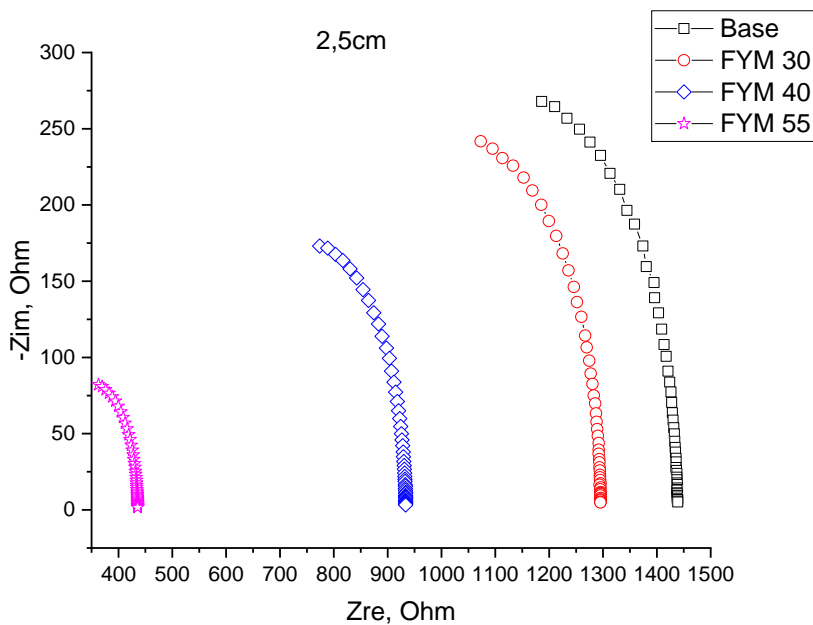


Рис. 15. Залежність імпедансу зразків із довжиною 2.5 см фторування.

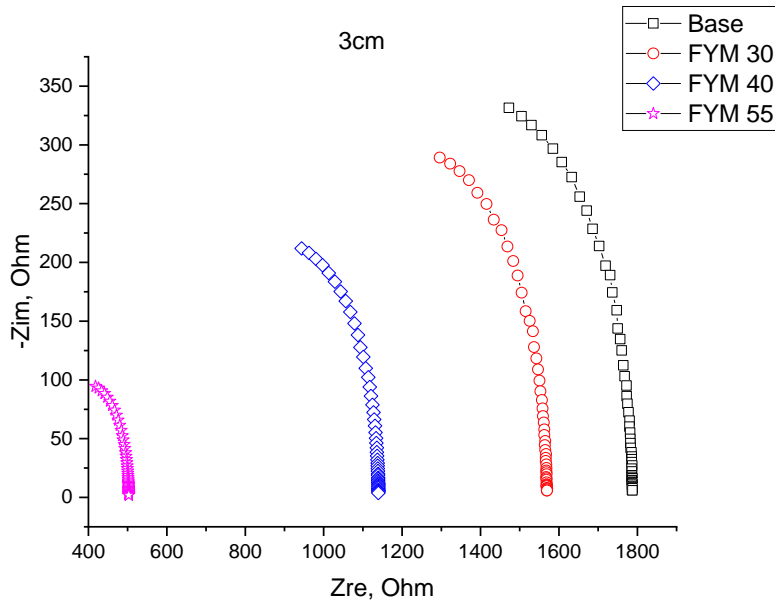


Рис. 16. Залежність імпедансу зразків із довжиною 3 см фторування.

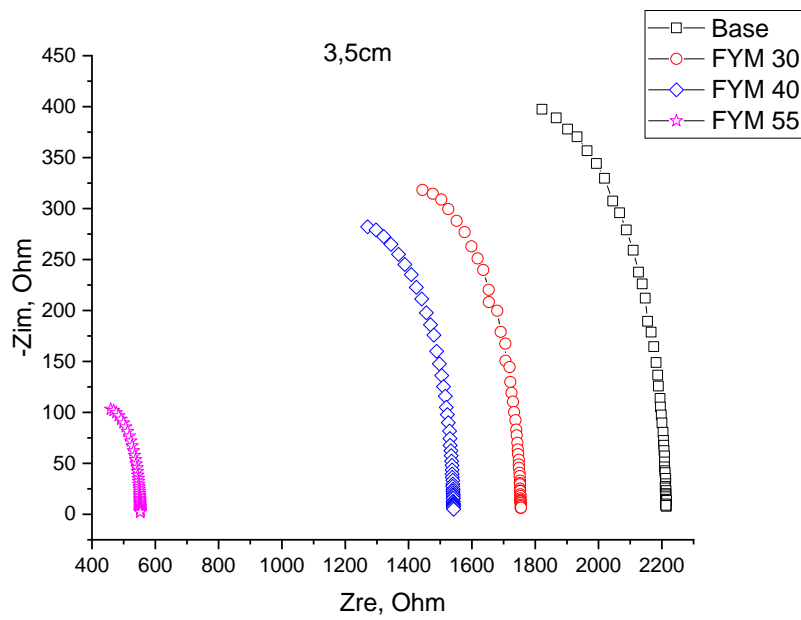


Рис. 17. Залежність імпедансу зразків із довжиною 3.5 см фторування.

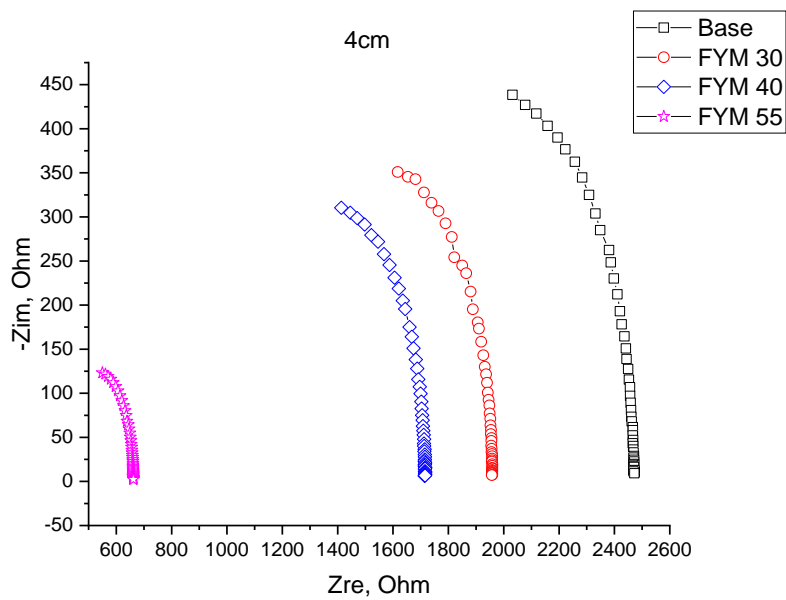


Рис. 18. Залежність імпедансу зразків із довжиною 4 см фторування.

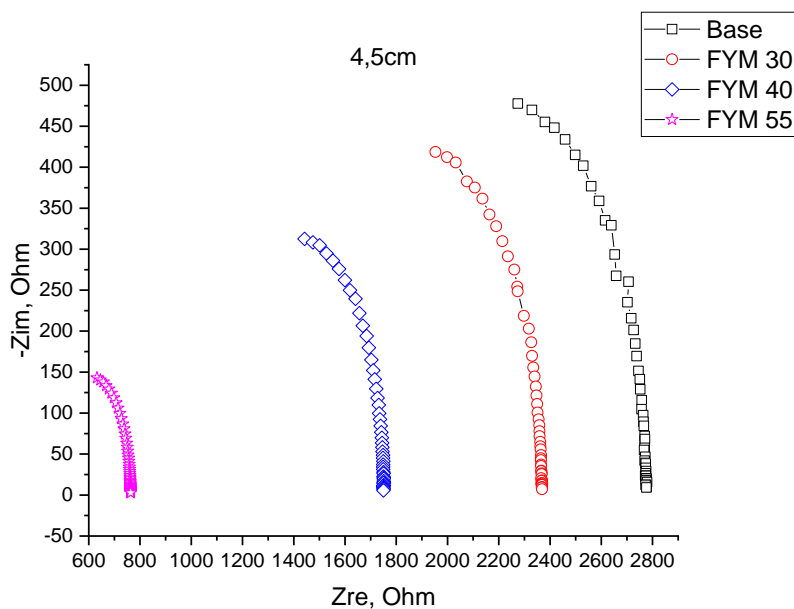


Рис. 19. Залежність імпедансу зразків із довжиною 4.5 см фторування.

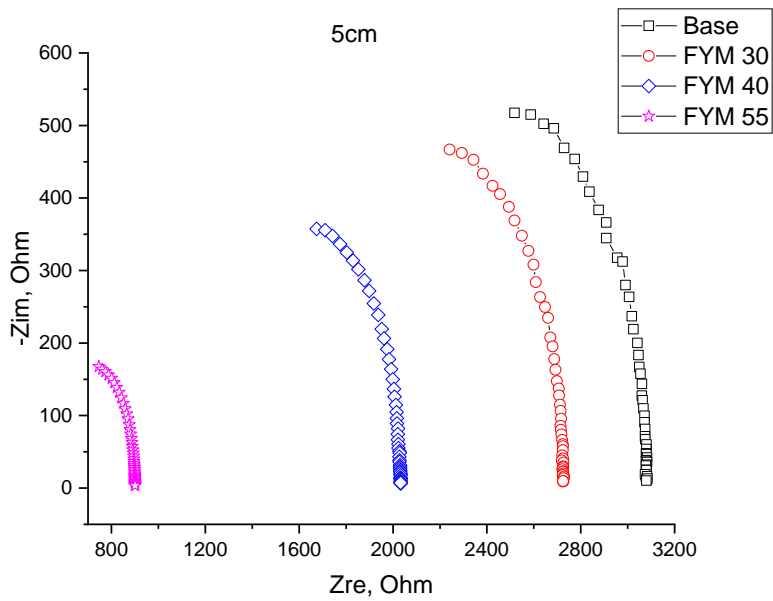


Рис. 20. Залежність імпедансу зразків із довжиною 5 см фторування.

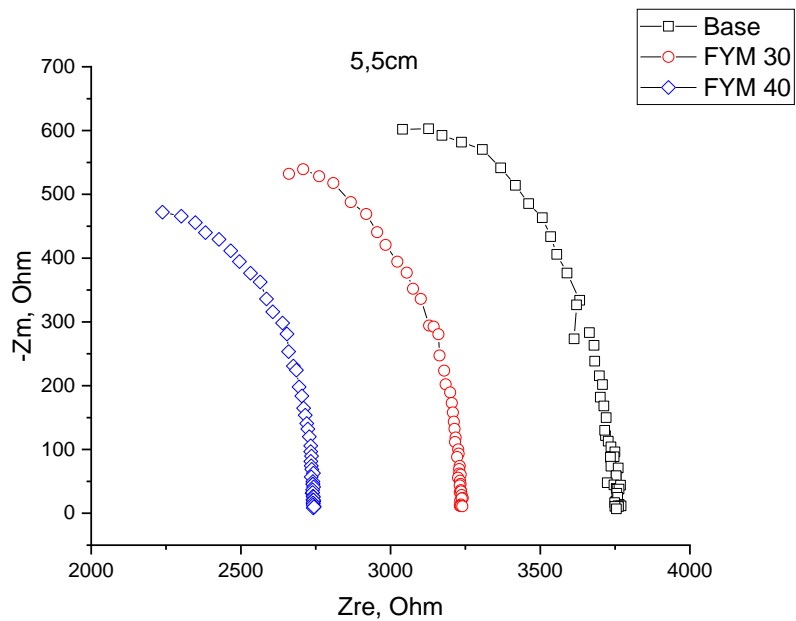


Рис. 21. Залежність імпедансу зразків із довжиною 5.5 см фторування.

З отриманих графіків помітно, що фторування покращує провідність зразків.

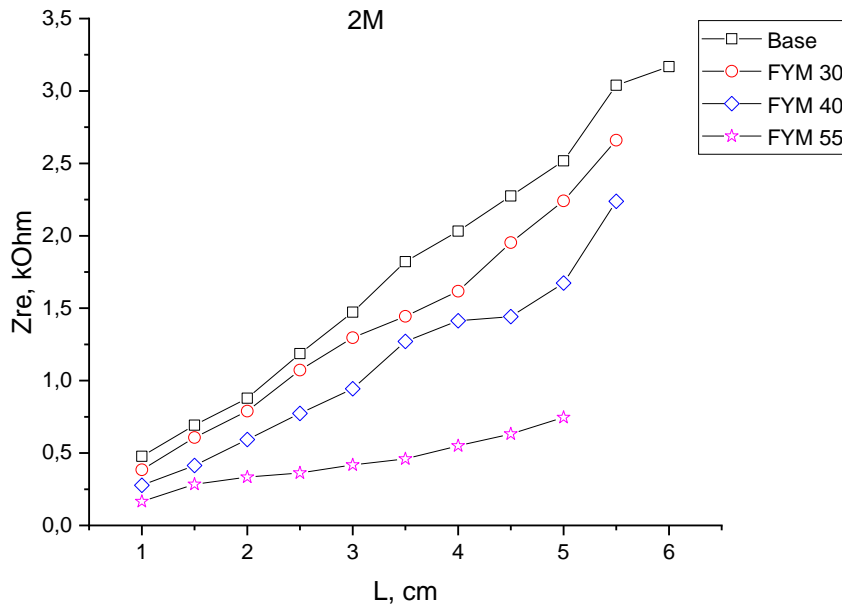


Рис. 22. Залежність дійсної складової імпедансу зразків від фторування на частоті 2МГц.

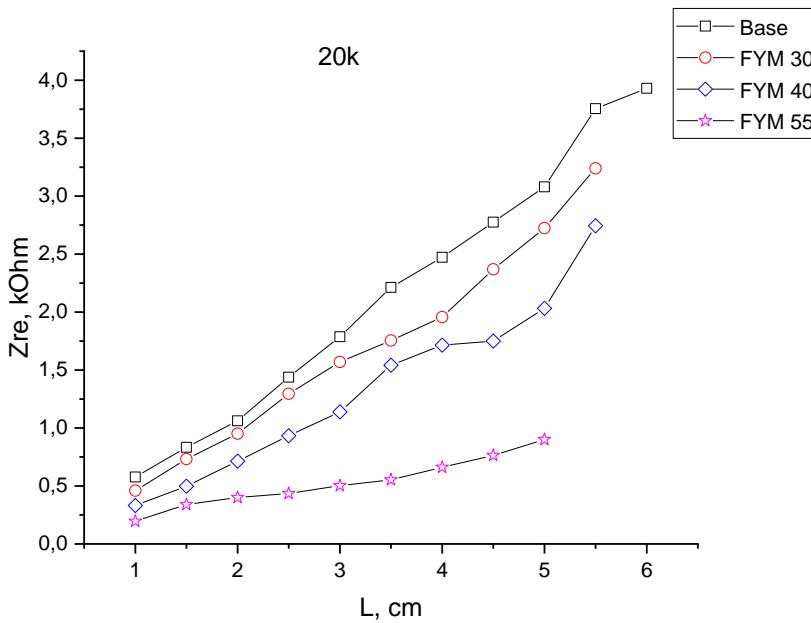


Рис. 23. Залежність дійсної складової імпедансу зразків від фторування на частоті 20кГц.

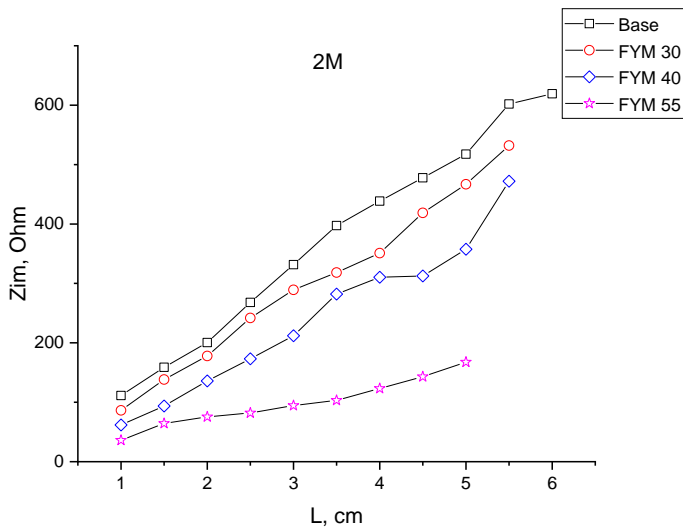


Рис. 24. Залежність уявної складової імпедансу зразків від фторування на частоті 2МГц.

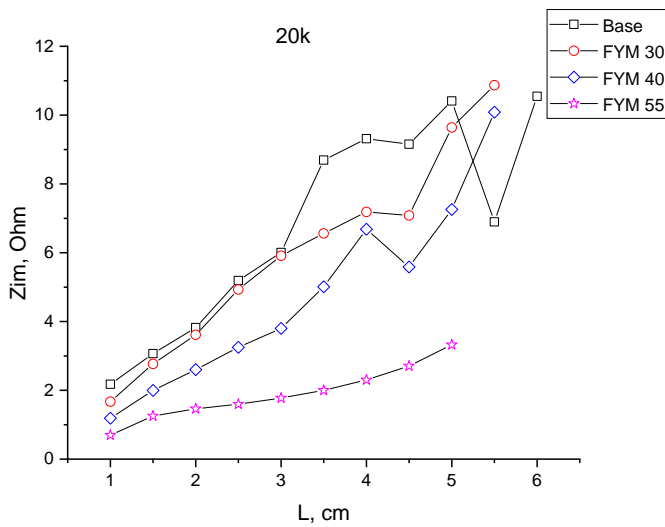
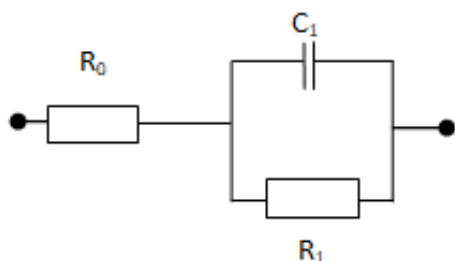


Рис. 25. Залежність уявної складової імпедансу зразків від фторування на частоті 20кГц.

**Еквівалентна схема:**

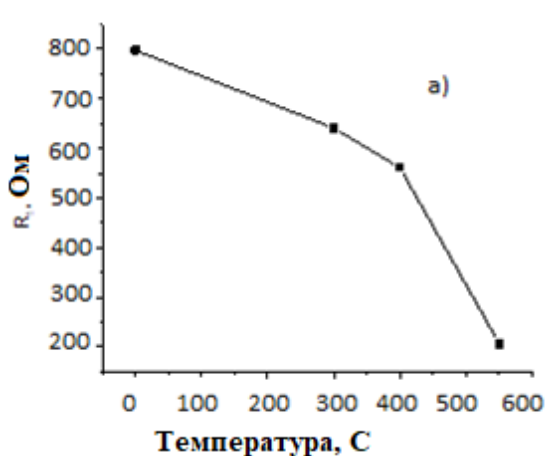


Для розрахунку використовувалась лінійна еквівалентна схема. Розрахунок проводився за формулами (1), (2) і (3).

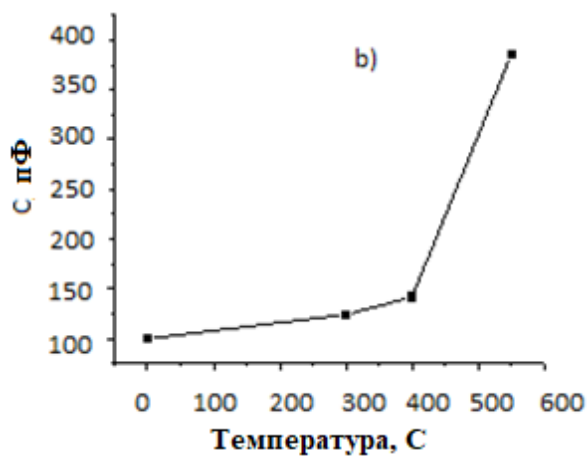
Зразок	$C_F$ , ммоль/г	Параметри		
		$R_0$ , Ом	$R_1$ , Ом	$C_1$ , нФ
CF	-	1411	798	100
FCF300	0.07	1110	641	124
FCF 400	0.12	979	561	142
FCF550	0.15	347	206	386

**Табл. 1. Параметри апроксимації**

За розрахунковими даними були побудовані графіки залежності опору та ємності від температури при фторуванні зразків.



**а**



**б**

*Рис. 26. Залежності електричного опору вуглецевого волокна (а) та ємності суперконденсаторного пристрою (б) від температури фторування.*

### **Висновки**

В роботі було досліджено вплив фторування на імпедансні властивості вуглецевих наноструктурованих волокон у діапазоні частот 2 МГц до 20 кГц. Амплітуда змінної напруги становила 100 мВ.

За результатами вимірювань встановлено, що підвищення температури при фторуванні зразків покращує електричні властивості (зменшується опір та збільшується ємність) досліджуваного матеріалу та робить його більш придатним для застосування у виготовленні суперконденсаторів.

## Література

1. Electrical impedance spectroscopy for measuring the impedance response of carbon-fiber-reinforced polymer composite laminates, Composite Structures, Almuhammadi, K., Bera, T.K., Lubineau, G., 2017.
2. Impedance modeling of nickel fibercarbon fiber composite electrodes for electrochemical capacitors, D.R. Cahela, B.J. Tatarчук.
3. Analysis of the impedance spectra of short conductive fiberreinforced Composites, J. M. Torrents, T. O. Mason, A. Peled, S. P. Shah, E. J. Garboczi, August 2001.
4. Counting carbon fibres by electrical resistance measurement, L.O. Dandy, G. Oliveux, J. Wood, M.J. Jenkins, G.A. Leeke, 22 October 2014.
5. Chemoresistive response of nanoporous activated carbon fibers upon hydrofluorocarbons treatment, A.N. Zaderko and V.V. Lisnyak, 2018.
6. Enhancing the performance of carbon electrodes in supercapacitors through medium-temperature fluoroalkylation A.N. Zaderko, L.M. Grishchenko, D. Pontiroli, S. Scaravonati, M. Riccò, V.E. Diyuk, V.A. Skryshevsky, V.V. Lisnyak, 2020.
7. Fluoroalkylated nanoporous carbons: Testing as a supercapacitor electrode A.N. Zaderko, R.Ya. Shvets, I.I. Grygorchak, S. Afoninc, V.E. Diyuk, R.T. Mariychuk, O.Yu. Boldyrieva, M. Kaňuchová, V.V. Lisnyak, 2019.
8. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances, Bernard A. Boukamp, 31 July 2003.
9. Electrochemical methods : fundamentals and applications / Allen J. Bard, Larry R. Faulkner.— 2nd ed., 2000.