

Груб'як А.Б.¹, Мокляк В.В.^{1,2}, Яворський Ю.В.³, Ониськів Б.Б.⁴, Челядин В.Л.¹,
Карпець М.В.³, Мокляк М.Г.⁵, Іванічок Н.Я.⁵, Ільницький Н.Р.⁶

Електропровідні властивості вуглецевих біокомпозитів сформованих методом осадження

¹Інститут металофізики ім.Г.В. Курдюмова НАН України, бульвар академіка Вернадського 36, 03142 Київ, Україна,
hrubiak0andrii@gmail.com

²Івано-Франківський Національний Технічний Університет Нафти і Газу, факультет загальної та прикладної фізики,
вул.Карпатська. 15, Івано-Франківськ, 76019, Україна, mvvmcv@gmail.com

³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
інженерно-фізичний факультет, вул. Політехнічна 35, Київ, 03056, Україна, yar-yra@ukr.net

⁴Івано-Франківський науково-дослідний криміналістичний центр МВС України, Івано-Франківськ, Україна,
onuskivb@gmail.com

⁵Спільна навчально-наукова лабораторія гамма-резонансної спектроскопії Інститут металофізики ім.Г.В. Курдюмова
НАН України та Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна
mariamoklyak@gmail.com

⁶Івано-Франківський національний медичний університет, Івано-Франківськ, Україна

У цій роботі апробовано способи отримання біокомпозитних систем методом осадження на вуглецеві темплати різних форм амінокислот заданого складу в реакційних середовищах з наступним висушуванням на повітрі. Зафіксовано, що морфологічні характеристики біокомпозитів обумовлені проявом адсорбції органічних компонент на поверхневу структуру вуглецевих темплатів. Зокрема, встановлено зменшення величини питомої площі поверхні біокомпозитів, в порівнянні із вихідними темплатами за рахунок заповнення розвиненої поверхні та наявних пор молекулами амінокислот. Отримано температурно-частотні залежності електропровідності для біокомпозитних систем сформованих методом осадження та простежено вплив типу вуглецевого темплату на зміни електропровідних властивостей.

Ключові слова: вуглецеві біокомпозити, електропровідність, темплат, енергія активації, функціональні групи.

Подано до редакції 3.02.2022; прийнято до друку 20.05.2022.

Вступ

Використання біокомпозитних систем на основі амінокислот (аспартат, гліцин, лізин) як модельних сполук біополімерів білкового ряду та різних форм вуглецевих структур (нанопористий вуглець, термічно розширений графіт, вуглецеві нанотрубки, графен) відкриває нові можливості для підвищення енергетичних показників електрохімічних систем генерації та перетворення енергії [1-3]. Перш за все, амінокислотні сполуки мають набір особливостей (біосумісність з неорганічними сполуками, хімічна

універсальність і структурна різноманітність, селективна адсорбційна здатність, наявність вільних позицій для адсорбції іонів електроліту), характерних для ефективних катодних компонентів літій та літій-іонної джерел струму [4]. Оскільки однією з ключових позицій літійового джерела струму є дифузія зарядів у структуру катода під час процесів заряду/розряду, використання таких біокомпозитних систем на основі вуглецевих наноструктур забезпечить високий електрон-іонний транспорт і можливість збільшення питомої енергії. Тому питання встановлення електропровідних характеристик таких матеріалів має ключове значення для їх подальшого використання.

Літературні дослідження в цьому напрямку показали деякі фрагментарні дані, які стосуються переважно використання біокомпозитів в електрохімічних системах, в яких роль органічного компонента зводиться до шаблонної матриці, на основі якої формується 3D ієрархічні структури з подальшим видаленням або мінералізація шаблону [5, 6]. У цьому випадку вирішується проблема агрегації та деградації катодної структури під час заряду/розряду, яка характерна для неорганічних сполук [7]. Завдяки біосумісності таких композитів реалізується контрольований синтез впорядкованих 3D біополімерів з можливістю включення електрохімічно неорганічних компонентів. [4, 8]. Іншим перспективним варіантом використання амінокислотних сполук у біокомпозиті є забезпечення ефективного транспорту електрон-іонів під час розряду за рахунок утворення амінокислотних містків провідності між активним компонентом та провідним агентом [9].

З іншого боку, такі елементи накопичення енергії як суперконденсатори та гібридні конденсатори, засновані на використанні вуглецевих матеріалів, для яких найбільш гострими питаннями є структурна та морфологічна адаптація матеріалу та підвищення змочуваності його поверхні електролітом [10, 11]. При цьому цілеспрямована хімічна модифікація поверхні матеріалу шляхом функціоналізації його поверхні активними групами значно підвищує змочуваність і забезпечує збільшення кількості накопиченого заряду на його поверхні, на що вказують автори [12, 13]. У роботі [14] було показано, що модифікація вуглецевого електрода амінокислотними нанотрубками збільшує ємність суперконденсатора більш ніж на порядок.

У цій роботі досліджено закономірності утворення біокомпозитів на основі різних форм вуглецевих наноструктур та амінокислот як модельних сполук біополімерів та встановлено причинно-наслідкові зв'язки між структурно-морфологічними характеристиками та станом поверхні й електропровідними властивостями утворених біокомпозитів.

I. Способи отримання та методика дослідження

1.1. Матеріали

Для отримання вуглецевмісних біокомпозитів на основі різних форм вуглецевих наноструктур (терморозширеного графіту (ТРГ), вуглецевих нанотрбок (ВНТ)) та амінокислот (аспартату й гліцину) було апробовано методику формування біокомпозитів осадження на поверхні вуглецевих амінокислот та наступним висушуванням отриманих систем [1]. Як демонструють експериментальні результати, такого типу композиційні системи на основі біополімерів та вуглецевих структур виявляють підвищену електрохімічну активність при їх застосуванні в електрохімічних перетворювачах енергії. Акцент було зроблено на формування біокомпозитів амінокислот з ТРГ, так як ці

механокомпозити демонструють найвищі значення електропровідності, що матиме визначальний вплив на прояв їх електрохімічної активності. Нище наведено варіанти формування біокомпозитів методом осадження.

– до водного (100 мл) розчину аспартату (1,0 г) при безперервному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки додавали ТРГ (0,1 г) при температурі розчину 50 °С протягом 8 год. Отриману суміш висушували на повітрі при 50 °С до видалення розчинника та формування сухого залишку. В результаті одержували композит ТРГ/аспартат (осад) у масовому співвідношенні 1:10 відповідно.

– до дистильованої води (100 мл) при безперервному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки додавали ТРГ (0,1 г) при температурі розчину 50 °С протягом 8 год. Отриманий розчин був висушений на повітрі при 50 °С до видалення розчинника та формування сухого залишку. В результаті отримано диспергований ТРГ (Д).

– до водного (100мл) розчину аспартату (1,0 г) при безперервному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки додавали ВНТ (0,03 г) при температурі розчину 50 °С протягом 8 год. Отриману суміш висушували на повітрі при 50 °С до видалення розчинника та формування сухого залишку. В результаті одержували композит ВНТ/аспартат у масовому співвідношенні 3:100 відповідно (осад). На основі порівняння структурно-морфологічних та електропровідних властивостей сформованих біокомпозитів визначались вплив ролі темплату на прояв відповідних характеристики та механізми вуглець-органічних взаємодій у композитах.

– до водного (100 мл) розчину гліцину (1,0 г) при безперервному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки додавали ТРГ (0,1 г) при температурі розчину 50 °С протягом 8 год. Отриману суміш висушували на повітрі при 50 °С до видалення розчинника та формування сухого залишку. В результаті одержували композит ТРГ/гліцин у масовому співвідношенні 1:10 відповідно (осад). Порівнюючи імпедансні залежності складові дійсної частини електропровідності та відповідні температурні залежності провідності зразків ТРГ/гліцин (осад) та ТРГ/аспартат (осад) оцінено роль амінокислоти та механізми перенесення зарядів для відповідних біокомпозитів. Додатково було сформовано біокомпозит ТРГ/аспартат шляхом ультразвукового диспергування у водному розчині відповідних компонент.

– до водного (100 мл) розчину аспартату (1,0 г) додавали ТРГ (0,1 г) та перемішували за допомогою ультразвукового диспергатора протягом 0,5 год. Отриману суміш висушували на повітрі при 50 °С до видалення розчинника та формування сухого залишку. В результаті одержували композит ТРГ/аспартат (УЗ) у масовому співвідношенні 1:10 відповідно. В цьому випадку було оцінено вплив способу активації при формуванні відповідних композитів на прояв їх електропровідних властивостей.

1.2. Методи дослідження

Морфологію зразків досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) JSM-6490 LV JEOL, що працює на 30 кВ.

Визначення електропровідних властивостей сформованих біокомпозитів в порівнянні із вихідними темплатами та амінокислотами здійснювали за допомогою імпедансного спектрометра AUTOLAB PGSTAT12 із модулем FRA2 (діапазон частот сканування 10^{-2} - 10^5 Гц). Вимірювання дійсної Z' та уявної Z'' частин комплексного опору ($Z = Z' - jZ''$) проводилось в діапазоні частот 10^{-2} ÷ 10^5 Гц. Значення питомих значень провідності визначали з рівняння:

$$\sigma = \sigma' - \sigma'' \tag{1}$$

де $\sigma' = \frac{l}{Z'S}$ і $\sigma'' = \frac{l}{Z''S}$ – дійсна та уявна частина комплексного питомого опору, l і S – товщина і площа поверхні зразка відповідно. Значення повної питомої електропровідності матеріалів обчислювались за формулою:

$$|\sigma| = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2} \tag{2}$$

При розрахунку похибок вимірювання користувались схемою розрахунку похибок непрямих вимірювань, яку наведено в [15].

Дослідження ІЧ-спектроскопії проводили на спектрометрі Nicolet iS10. Спектральний діапазон – від 4000 cm^{-1} до 650 cm^{-1} . Спектральна роздільна здатність $0,4 \text{ cm}^{-1}$.

II. Результати досліджень

На рис. 1 представлено порівняльні криві частотних залежностей провідності для гліцину й аспаргінової кислоти й відповідний синтезованих літійованих форм.

Частотні залежності провідності $\sigma(\omega)$ для гліцину й аспаргінової кислоти мають "класичний" вигляд

частотних кривих провідності напівпровідникових матеріалів із перколяційним механізмом провідності [16]. Для апроксимації $\sigma(\omega)$ застосовується рівняння Джоншера:

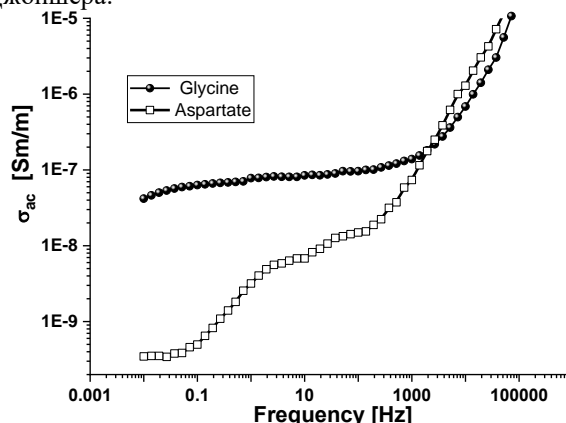


Рис. 1. Частотні залежності провідності $\sigma(\omega)$ для модельних амінокислот.

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \cdot [1 + (\omega/\omega_h)^s] \tag{3}$$

де σ_{dc} – провідність в режимі постійного струму, ω_h – частота перескоків носіїв заряду, s – показник, що характеризує відхилення системи від властивостей, передбачених моделлю Дебая, і є мірою міжчастинкової взаємодії ($0 < s < 1$).

Для гліцину частотнезалежна складова становить $\approx 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, починаючи від 10^3 Гц провідність характеризується значною залежністю від частоти. У випадку аспаргінової кислоти значення частотнезалежної області на кілька порядків є нищою і відповідає провідності $\approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. При цьому частотозалежна ділянка кривої $\sigma(\omega)$ починається з частоти 0,1 Гц. Причина нижчої провідності для аспаргінової кислоти ймовірно пов'язана із більшими розмірами її молекули. Оскільки молярна маса аспаргінової кислоти майже вдвічі більша ($M = 133,10 \text{ г/моль}$), ніж гліцину ($M = 75,07 \text{ г/моль}$) при наявності однакової кількості OH та NH_2 груп, то при частотній активації електрон у "кислоті" має більшу ймовірність здійснити перколяційних стрибок, що зумовлює

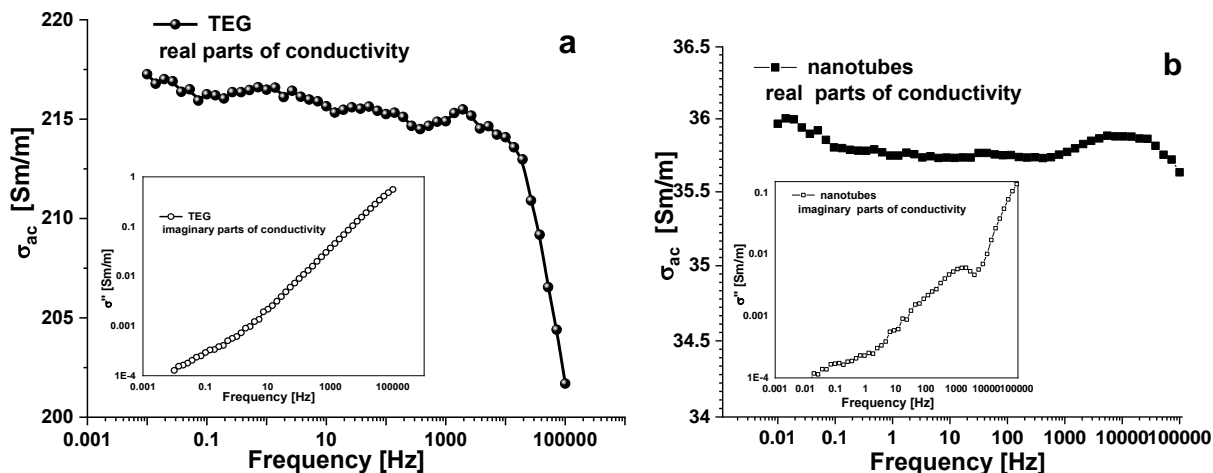


Рис. 2. Частотні залежності провідності $\sigma(\omega)$ для вуглецевих темплатів.

зменшення частоти активації [17, 18].

На рис. 2 представлено частотні залежності провідності вуглецевих темплатів, що використовувались для формування біокомпозитів. На вставках представлено частотні залежності уявних складових провідностей для кожного темплату.

Експериментальні частотні залежності провідності $\sigma(\omega)$ для усіх типів вуглецевих темплатів демонструють електронний механізм провідності. Для всіх досліджуваних вуглецевих матеріалів у низькочастотному інтервалі, питома електропровідність практично не змінюється. У даному діапазоні частот зміна питомого електроопору може відповідати особливостям розподілу стрибкових бар'єрів між провідними областями. Відсутність частотної залежності електропровідності в інтервалі $10^{-2} - 10^3$ Гц можна пояснити утворення вуглецевими частками електропровідних сіток [19]. Для всіх зразків питома електропровідність при підвищенні частоти зменшується. Така частотна залежність є недостатньо вивченою. Можливі декілька пояснень такої поведінки. Виникнення дисперсії електропровідності в області $\leq 10^5$ Гц можливе внаслідок залежності глибини проникнення поля в зразок (скін-ефект). Іншою поширеною причиною виникнення дисперсії імпедансу є виконання умови $\omega \sim 1/\tau$, де τ – час релаксації. Дана залежність здебільшого характерна для напівпровідників, для яких τ може приймати досить широкий діапазон значень. Високочастотна зміна електропровідності можлива через виникнення колективних збуджень хвильового типу густини зарядів у дрібнодисперсних системах. Крім того, пориста структура вуглецю призводить до деіонізації носіїв заряду.

Як видно з рис. 2 уявні складові провідності для кожного темплату вносять незначний вклад в загальну провідність матеріалу. В основному провідність темплатів визначається вкладом дійсної складової провідності $\sigma_{ac}(\omega)$. Тому надалі для аналізу частотних залежностей провідності біокомпозитів розглядатиметься тільки дійсна складова провідності.

Числове значення дійсної складової електропровідності темплатів визначено шляхом екстраполяції частотно-незалежної ділянки кривої (рис. 2) до її перетину з віссю σ' (при $\omega \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм), на залежності електропровідності від частоти в напівлогарифмічних координатах. Найвище значення частотнонезалежної електропровідності демонструє ТРГ на рівні $215,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Для НВ електропровідність при постійному струмі знаходиться на рівні $9,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ в той час як для ВНТ вона становить близько $36,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Високе значення електропровідності ТРГ в порівнянні із іншими вуглецевими темплатами обумовлено структурою матеріалу та її активації при термічному розширенні.

Відмінність у значеннях дійсної складової електропровідності вибраних вуглецевих темплатів пов'язана із морфологією, хімічна активність поверхні та топологія. Морфологія визначає внесок до електроопору границь між частинками в напрямку стиску та контактів з частинками сусідніх агломерацій і, отже, електропровідність матеріалу. Надійність

контакту залежить від шорсткості поверхні агломерацій. Крім того, на електричний опір значно впливає пористість матеріалу, оскільки наявність пор збільшує електричний опір. Пресування матеріалу може привести до зближення протилежних стінок пор і блокування їх іншими частинками.

На рис. 3 представлено частотні залежності електропровідності при кімнатній температурі для зразків біокомпозитів ТРГ/аспартат (осад) та ВНТ/аспартат (осад) сформованих методом осадження та ТРГ (Д).

Для частотних залежностей електропровідності ТРГ/аспартат (осад) (рис. 3,а) можна виділити декілька нелінійних областей зміни провідності, що вказує на складний перебіг процесів перенесення заряду з неможливістю виділення чіткої перколяційної чи об'ємної складової. Можна виділити три характерні області частотнозалежної зміни провідності. Для низько частотного діапазону (до $0,1$ Гц) спостерігається різке зростання провідності від частоти, що характерно для домінування міжзернової міграції вільних носіїв заряду на границі контакту окремих частинок. В області середніх частот ($0,1 - 100$ Гц) наявна слабо залежна від частоти провідність, що можна поставити у відповідність електронному механізму перенесення заряду всередині окремих зерен (частинок). При зростанні частоти (вище 10^3 Гц) спостерігається тенденція до зменшення величини провідності, що є характерним для прояву скін-ефекту. При цьому зменшення відносного значення провідності в усьому діапазоні частот для ТРГ/аспартат (осад) свідчить про зростання вкладу провідності амінокислот в загальну електропровідність біокомпозиту отриманого методом осадження. Осадження амінокислот із розчину передбачає кращу адсорбцію молекул на поверхню із можливістю формування стійких молекулярних зв'язків. При цьому при висушуванні біокомпозиту відбувається додаткове осадження амінокислот з розчину, що зумовлює додаткову інкапсуляцію поверхні окремих частинок ТРГ і відображається у зменшенні електропровідності.

Крім того, не слід відкидати структурні зміни, що відбуваються з ТРГ при диспергуванні за допомогою магнітної мішалки у розчині, які впливають на прояв електропровідних властивостей. Як видно для ТРГ (Д) (рис. 3,б) у всьому діапазоні частот спостерігається значне зменшення значення провідності, ніж для вихідного ТРГ. Причина цього може бути пов'язана із диспергування ТРГ у розчині та зростанням кількості контактів між окремими частинками, що створює додаткових бар'єр у перенесенні заряду. Крім того скорочується довжина вільного пробігу електрона у об'ємі частинок. Для зразка ВНТ/аспартат (осад) (рис. 3,в) частотна залежність провідності також має складний характер обумовлений домінуванням різних механізмів перенесення заряду при зміні частоти.

Додатково для зразків ТРГ/аспартат (осад) та ВНТ/аспартат (осад) були проведені температурні вимірювання імпедансу в діапазоні температур $25 - 175$ °С, що дозволило визначити енергії активації носіїв заряду при процесах їх транспортування в різних частотних інтервалах. Відповідні температурні

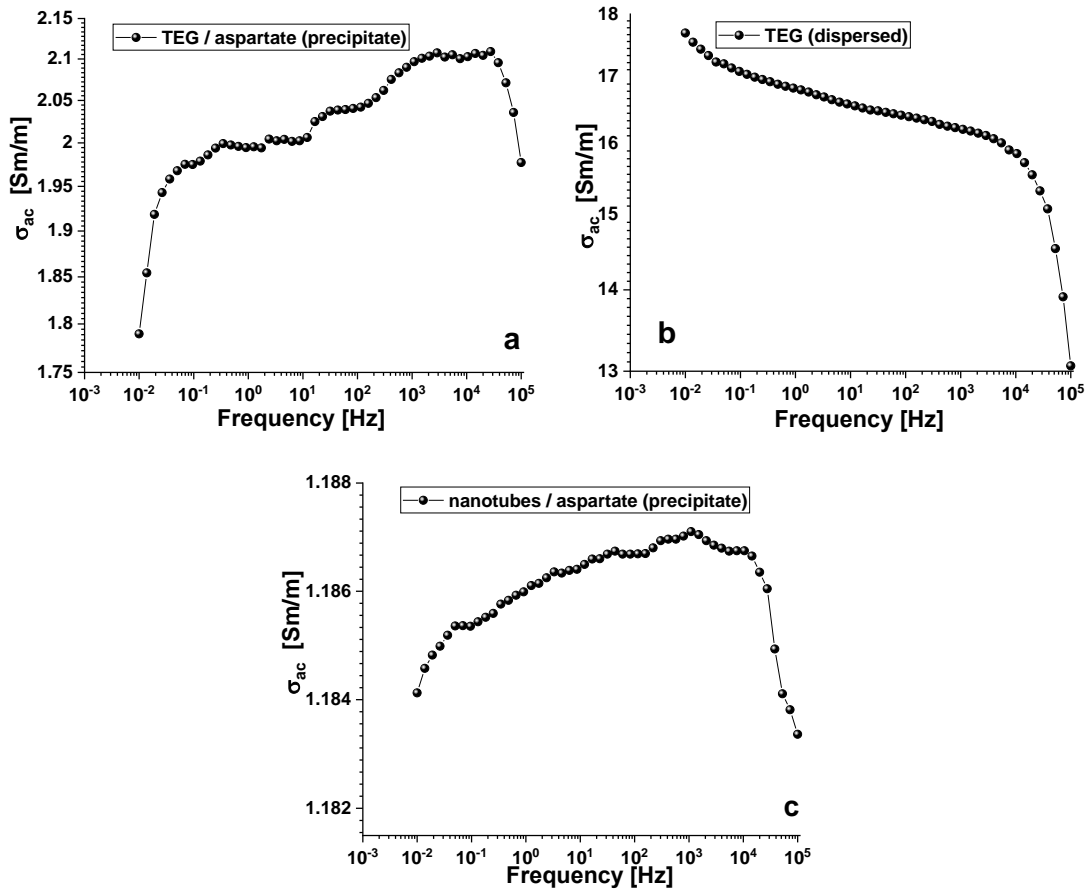


Рис. 3. Частотні залежності провідності $\sigma(\omega)$ для вуглецевих біокомпозитів ТРГ/аспартат (осад) та ВНТ/аспартат (осад) сформованих методом осадження та ТРГ (Д).

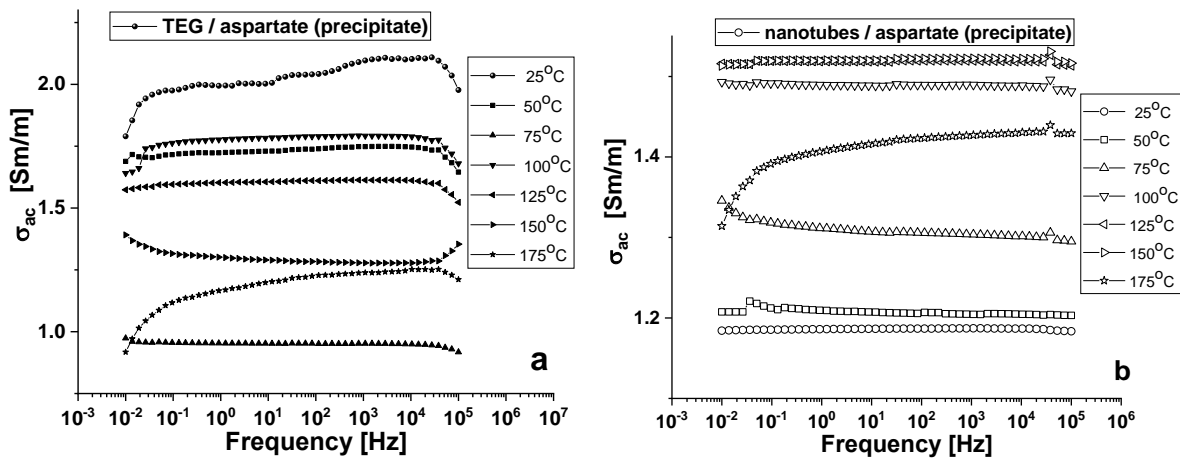


Рис. 4. Температурні залежності провідності $\sigma(\omega)$ вуглецевого біокомпозиту ТРГ/аспартат (осад) (а) та ВНТ/аспартат (осад) (б), сформованих методом осадження.

залежності електропровідності від частоти у координатах $\lg \sigma(\Gamma)$ для зразків представлено на рис. 4 та 5 відповідно.

Як видно з рис. 4 частотні залежності дійсної складової електропровідності при різних температурах змінюються в діапазоні $1 - 2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. При чому як і при вищих температурах спостерігається складний частотний характер залежності провідності із домінуванням при середніх та високих частотах електронного механізму перенесення заряду. Видно, що із ростом температури частотна залежність електропровідності спочатку зменшується в діапазоні $25 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$ з наступним різким

підвищенням при температурі 100°C та подальшим поступовим зменшенням в діапазоні $125 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$. Для біокомпозиту ТРГ/аспартат (осад) збільшення температури веде до зростання дійсної складової опору вуглецевої компоненти з електронним характерним провідності. Цей ефект і є причиною зменшення провідності з температурою. Локальне зростання електропровідності при температурі $100 \text{ }^\circ\text{C}$ може бути спричинене вилученням структурно зв'язаної води та переструктуризацією за рахунок цього біокомпозиту з можливістю формування прямих вуглецевих містків провідності та зменшенням кількості контактів між амінокислотами

та частинками темплату.

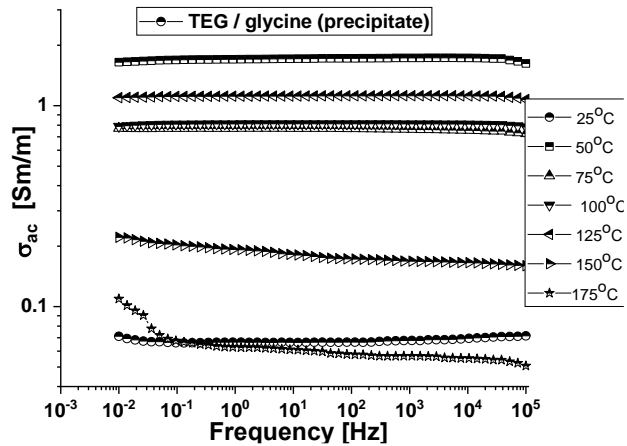


Рис. 5. Температурні залежності провідності $\sigma(\omega)$ для вуглецевого біокомпозиту ТРГ/гліцин (осад) сформованого методом осадження.

Для ВНТ/аспартат (осад) (рис. 5) представлені частотні залежності електропровідності демонструють зростання при збільшенні температури в діапазоні 25 - 150 °С.

Температурна залежність електричної провідності може бути представлена виразом:

$$\sigma = \frac{ne^2d^2v}{kT} \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] [1 + (\omega/\omega_h)^\delta], \quad (4)$$

де $\frac{ne^2d^2v}{kT}$ – коефіцієнт пропорційності, що є функцією частоти перескоку заряду від відстані, E_a – енергія активації для перескокової провідності, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

На основі експериментальних даних було визначено енергію активації ВНТ/аспартат (осад) на рівні $E_g = 0,037$ еВ. Зростання провідності з температурою можна пояснити ростом ефективності протонної провідності через водневий зв'язок сорбованих на поверхні композиту молекул води через зв'язки функціональних груп (-ОН, -СООН, С-О-С). Відносно малі значення енергії активації ($E_g < 0,037$ еВ) підтверджують перебіг протонної провідності через вожневі зв'язки адсорбованих молекул води.

Температурні залежності провідності були також виконані для біокомпозиту ТРГ/гліцин (осад). Відповідні криві Найквіста представлено на рис. 5.

У випадку біокомпозиту ТРГ/гліцин (осад) спостерігається складний характер залежності провідності від температури в усьому діапазоні 25 - 175°C, що полягає у стрибкоподібній зміні провідності в межах 0,1 - 1,0 Ом⁻¹·м⁻¹. Як і в попередньому випадку для зразків ТРГ/аспартат (осад) та ВНТ/аспартат (осад) спостерігається конкуренція різних механізмів провідності всередині та на поверхні вуглецевих зерен та на границях їх контактів із амінокислотою. При цьому додатковими факторами впливу виступають десорбція структурно зв'язаних молекул води та зростання дійсної складової опору вуглецевих частинок при підвищенні температури.

Для випадку формування біокомпозитів ТРГ/аспартат методом ультразвукового диспергування частотні залежності провідності мають вигляд характерний для матеріалів з електронним типом провідності (рис. 6). Проте, при розгляді температурних залежностей провідності прослідковується чітке зростання величини провідності з температурою, чого не спостерігалось для зразка ТРГ/аспартат (осад).

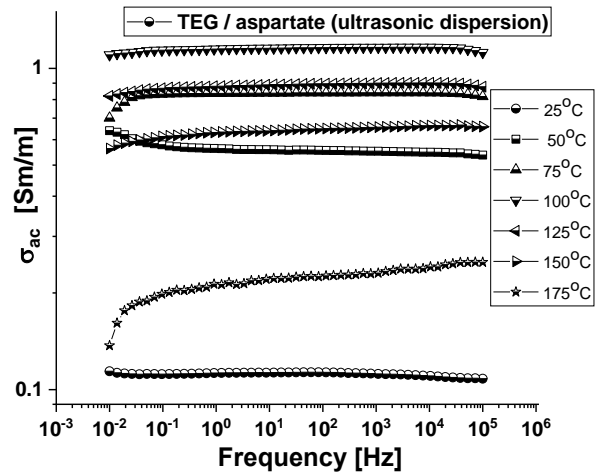


Рис. 6. Температурні залежності провідності $\sigma(\omega)$ для вуглецевого біокомпозиту ТРГ/аспартат (УЗ) .

Для біокомпозитів ТРГ/аспартат отриманого ультразвуковим диспергуванням компонент у водному середовищі характер частотних залежностей електропровідності відображає поєднання вкладу в матеріалі двох складових компонент з різним механізмом провідності, а саме: електронний для вуглецевого темплату та напівпровідниковий для органічної компоненти. Причому температурні залежності провідності мають складний характер – при низьких температурах (25 - 100 °С) спостерігається зменшення електропровідності в усьому діапазоні частот із наступним зростанням при збільшенні температури (125 - 175 °С). Такого типу залежність при нижчих температурах обумовлена десорбцією молекул води з поверхні, через які відбувається перенесення заряду шляхом міграції протона по гідроксильним групам. Наступне зростання температури викликає активацію електронів та їх вклад в електропровідність біокомпозиту. Обчислене значення енергії активації для біокомпозиту ТРГ/аспартат (Д) становить 0,170 еВ.

Для всіх біокомпозитів отриманих методом осадження спостерігається відносно менші значення провідності, ніж для випадку самих темплатів. Оскільки провідність вуглецевих темплатів є домінуючою складовою провідності біокомпозитів, то можна припустити, що у випадку осадження відбувається часткова ліквідація перколяційного перенесення заряду між границями вуглецевих зерен за рахунок осадження молекул амінокислоти. Додатковим фактором може бути зменшення розмірів самих зерен, та в результаті дисоціації темплату у розчині, що спостерігається для ТРГ диспергованого у

воді, та як наслідок, зменшення довжини вільного пробігу носіїв заряду в об'ємі зерен.

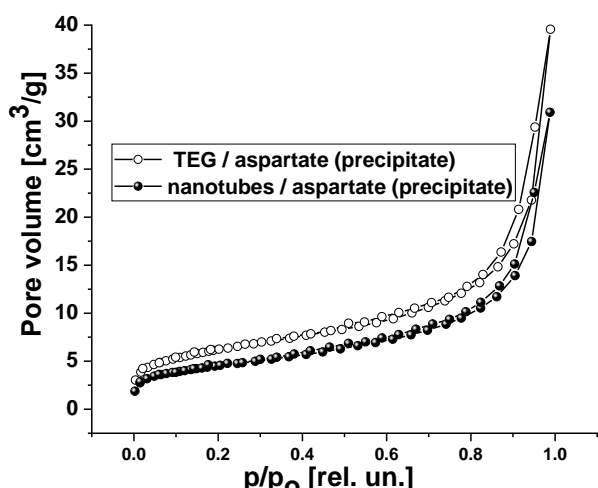


Рис. 7. Криві адсорбції/десорбції для сформованих методом осадження біокомпозитів ТРГ/аспартат та ВНТ/аспартат.

Для підтвердження факту «закупорювання» поверхні вуглецевого темплату при осадженні амінокислот були проведені структурно-морфологічні та ІЧ-спектроскопічні дослідження сформованих біокомпозитів. Ізотерми адсорбції/десорбції відповідних біокомпозитів (рис. 7) володіють гістерезисом Н4 типу за класифікацією IUPAC [20].

Характерним для ізотерм є наявність гістерезису високого тиску, що проявляється у розбіжності гілок адсорбції і десорбції в області високих відносних тисків. Причина формування даного гістерезису пов'язані із явищем полімолекулярної конденсації в порах. Встановлено, що синтезовані зразки є слабoporистими матеріалами. В табл. 1 представлено параметри пористості для досліджуваних біокомпозитів ТРГ/аспартат (осад) та ВНТ/аспартат (осад).

Як видно значення питомих площ поверхонь для обох композитів є порівняно меншими, ніж для вихідних темплатів ТРГ (30 м²) та ВНТ (200 м²), що є підтвердженням припущення про інкапсуляцію пористої структури нановуглецевих матеріалів амінокислотами з розчину. Спостерігається також

значне зменшення розміру та об'єму наявних мікропор внаслідок адсорбції молекул амінокислот на їх поверхні.

Таблиця 1

Параметри пористості для досліджуваних зразків біокомпозитів ТРГ/аспартат (осад) та ВНТ/аспартат (осад).

Зразок	S, м²/Г	S _{micro} , м²/Г	V _{micro} , см³/Г	d _{poros} , нм
ТРГ	26,0	19,3	0,103	1,90
ТРГ/аспартат (осад)	18,0	16,1	0,072	1,18
ВНТ	145,0	100,9	0,171	3,55
ВНТ/аспартат (осад)	35,0	31,7	0,090	1,11

На рис. 8 подано ІЧ-спектри вихідних амінокислот аспарагіну, гліцину, ТРГ, а також біокомпозитів сформованих методом осадження на їх основі та вуглецевих темплатів. Як видно з порівняння спектрів вихідних амінокислот на сформованих на їх основі біокомпозитів методом осадження зберігається ідентичність усіх максимумів поглинання, характерних для функціональних груп амінокислот [21]. При цьому максимуми, що відповідають ТРГ можна оцінити на спектрі тільки якісно. Тому можна стверджувати, що в результаті осадження амінокислот з розчину на поверхні вуглецевих темплатів відбуваються процеси адсорбції та конденсації відповідних молекул, що призводить до інкапсуляції пористої структури. В результаті спостерігається зменшення величини питомої площі поверхні біокомпозитів отриманих методом осадження. Зменшення значення електропровідності відповідних композитів зумовлене ліквідацією перколяційного перенесення заряду між границями вуглецевих зерен за рахунок осадження молекул амінокислоти та зменшення довжини вільного пробігу заряду всередині вуглецевих частинок за рахунок зменшення їх розмірів.

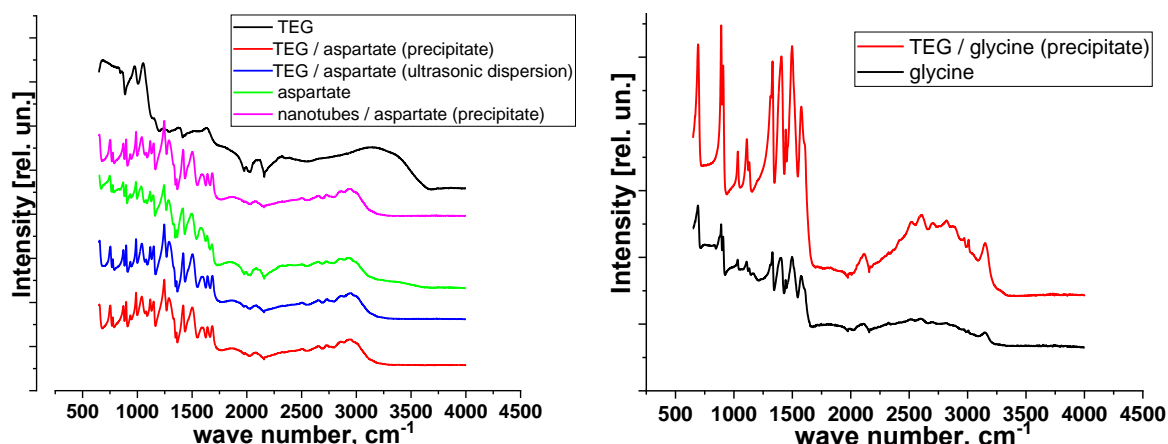


Рис. 8. ІЧ-спектри вихідних амінокислот аспарагіну та гліцину, а також біокомпозитів сформованих методом осадження на їх основі та вуглецевих темплатів.

Висновки

Здійснено формування вуглецевмісних біокомпозитів на основі різних форм вуглецевих наноструктур: терморозширеного графіту (ТРГ), вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та амінокислот аспартату й гліцину методом осадження на вуглецеві темплати різних форм амінокислот заданого складу в реакційних середовищах з наступним висушуванням на повітрі. Зафіксовано, що морфологічні характеристики біокомпозитів обумовлені проявом адсорбції органічних компонент на поверхневу структуру вуглецевих темплатів.

Отримано температурно-частотні залежності електропровідності для біокомпозитних сформованих систем та простежено вплив типу вуглецевого темплату на зміни електропровідних властивостей. Встановлено, що для біокомпозитів ВНТ/аспартат формується електропровідність при постійному струмі $1,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, яка слабо залежить від частоти, а температурна залежність провідності ВНТ/аспартат дозволила встановити енергію активації на рівні $E_g = 0,037 \text{ eV}$, що вказує на переважаючу роль механізму протонної провідності через водневий зв'язок сорбованих на поверхні композиту молекул води.

Для біокомпозитів ТРГ/аспартат отриманого ультразвуковим диспергуванням компонент у

водному середовищі характер частотних залежностей електропровідності відображає поєднання вкладу в матеріалі двох складових компонент з різним типом механізму провідності, а саме: електронний для вуглецевого темплату та напівпровідниковий для органічної компоненти. Такого типу залежність при нижчих температурах обумовлена десорбцією молекул води з поверхні, через які відбувається перенесення заряду шляхом міграції протона по гідроксильним групам. Наступне зростання температури викликає активацію електронів та їх вклад в електропровідність біокомпозиту. Обчислене значення енергії активації для біокомпозиту ТРГ/аспартат становить $0,170 \text{ eV}$.

Груб'як А.Б. – к.ф.-м.н., докторант;
Мокляк В.В. – д.ф.-м.н., старший науковий співробітник;
Ониськів Б.Б. – магістр фізики, експерт;
Яворський Ю.В. – к.ф.-м.н., доц. кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки;
Челядин В.Л. – к.х.н., науковий співробітник;
Карпець М.В. – професор, д.ф.-м.н., завідувач кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки;
Мокляк М.Г. – аспірант;
Іванічок Н.Я. – к.ф.-м.н., докторант;
Ільницький Н.Р. – студент.

- [1] V. Moklyak, A. Hrubciak, Z. Gogitidze, Y. Yavorskyi, Biopolimer Peptide Batteries—A New Concept for Environmentally Friendly and Safer Energy Storage, *Batteries* 7(3), 50 (2021); <https://doi.org/10.3390/batteries7030050>.
- [2] G. Rosenman, P. Beker, I. Koren, M. Yevnin, B. Bank-Srouf, E. Mishina, S. Semin, Bioinspired peptide nanotubes: deposition technology, basic physics and nanotechnology applications, *J. Pept. Sci.* 17, 75 (2010); <https://doi.org/10.1002/psc.1326>.
- [3] J. Bitenc, K. Pirnat, G. Mali, B. Novosel, A.R. Vitanova, R. Dominko, Poly(hydroquinoyl-benzoquinonyl sulfide) as an active material in Mg and Li organic batteries, *Electrochem. Commun.* 69, 1 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.05.009>.
- [4] J. Ryu, S.-W. Kim, K. Kang, C.B. Park, Synthesis of diphenylalanine/cobalt oxide hybrid nanowires and their application to energy storage, *ACS Nano* 4, 159 (2009); <https://doi.org/10.1021/nn901156w>.
- [5] Nam Ki Tae, P. Yoo, N. Chungyi Chiang, P. Meethong, Y. Hammond, A. Chiang, Belcher, High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications, *Science* 312(5775), 885 (2006); <https://doi.org/10.1126/science.1122716>.
- [6] Ryu Jungki, Sung-Wook Kim, Kisuk Kang, Chan Beum Park, Mineralization of self-assembled peptide nanofibers for rechargeable lithium ion batteries, *Adv. Mater.* 22(48), 5537 (2010); <https://doi.org/10.1002/adma.201000669>.
- [7] V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, & R.P. Lisovsky, Morphology and Electrochemical Properties of Thermal Modified Nanoporous Carbon as Electrode of Lithium Power Sources, *Journal of Nano- & Electronic Physics* 6(1), (2014).
- [8] V.O. Kotsyubynsky, A.B., Grubiak, V.V. Moklyak, V.M. Pylypiv, & R.P. Lisovsky, Structural, morphological, and magnetic properties of the mesoporous maghemite synthesized by a citrate method, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol* 36, 1497 (2016).
- [9] Lee Yun Jung & Angela M. Belcher, Nanostructure design of amorphous FePO₄ facilitated by a virus for 3 V lithium ion battery cathodes, *J. Mater. Chemistry* 21(4), 1033 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0JM02544E>.
- [10] Koveria, A., Kieush, L., Hrubciak, A. B., Kotsyubynsky, V. O. Properties of Donetsk basin hard coals and the products of their heat treatment revealed via Mossbauer spectroscopy, *Petroleum and Coal* 61(1), 160 (2019).
- [11] Hemiy, O. M., Yablon, L. S., Budzulyak, I. M., Budzulyak, S. I., Morushko, O. V., & Kachmar, A. I., Electrochemical properties of nanocomposite nanoporous carbon / nickel hydroxide, *Journal of Nano- & Electronic Physics* 8(4), 04074, (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04074](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04074).
- [12] P. Beker, I. Koren, N. Amdursky, E. Gazit, & G. Rosenman, Bioinspired peptide nanotubes as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Science* 45(23), 6374 (2010); <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4624-z>.

- [13] V.O. Kotsyubynsky, I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, A.B. Hrubciak, V.V. Moklyak, & S.V. Fedorchenko, The effect of sulphate anions on the ultrafine titania nucleation, *Nanoscale Research Letters* 12(1), 1 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2144-3>.
- [14] L. Adler-Abramovich, D. Aronov, P. Beker, M. Yevnin, S. Stempler, L. Buzhansky, E. Gazit, Vapor-deposited self-assembled peptide nano-array for energy storage and microfluidics devices, *Nature nanotechnology* 4(12), 849 (2009); <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.298>.
- [15] V.I. Nefedov, V.I. Khakhin, V.K. Bityukov, *Metrology and radio measurements: a textbook for universities (Higher school, Moscow, 2003)*.
- [16] A.B. Hrubciak, V.O. Kotsyubynsky, V.V. Moklyak, B.K. Ostafiychuk, P.I. Kolkovsky, S.V. Fedorchenko, & B.I. Rachiy, The electrical conductivity and photocatalytic activity of ultrafine iron hydroxide/oxide systems, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 670, 97 (2018); <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542070>.
- [17] M. V. Muftakhov, & P.V. Shchukin, Destruction of peptides and nucleosides in reactions with low energy electrons, *Journal of Technical Physics* 88(5), 770 (2018); <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.05.45907.2425>.
- [18] A.S. Karnup, V.N. Uversky, & N. Medvedkin, *Synthetic polyamino acids and polypeptides. N-carboxyanhydride method*, *Bioorganic Chemistry* 22(8), 563 (1996).
- [19] M. Lebovka, A. Gohakhakak, Yu. Boyko, L. Lisetsky, G. Puchkvska, T. Gaverlko, M. Drazd, *Ryky Crystal. Nanosi, nanotechnology, 2009*.
- [20] E. Fitzer, K.H. Kochling, H.PBoehm, & H. Marsh, Recommended terminology for the description of carbon as a solid, *Pure and Applied Chemistry* 67(3), 473 (1995).
- [21] G.B. Chernobay, Yu.A. Chesalov, E.B. Burgina, T.N. Drebuschak, E.V. Boldfeva, Temperature effects on the IR spectra of crystalline amino acids, dipeptides, and polyamino acids. I. Glycine, *Journal of Structural Chemistry* 48(2), 339 (2007).

A.B. Hrubciak¹, V.V. Moklyak^{1,2}, Yu.V. Yavorsky³, B.B. Onyskiv⁴, V.L. Chelyadyn¹,
M.V. Karpets³, M.G. Moklyak⁵, N.Ya. Ivanichok⁵, N.R. Ilitsky⁶

Electroconductive Properties of Carbon Biocomposites Formed by the Precipitation Method

¹*G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Boulevard, 03142 Kyiv, Ukraine, hrubiak0andrii@gmail.com*

²*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Department of General and Applied Physics, Karpatska Str. 15, Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine, mvvmcv@gmail.com*

³*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Faculty of Engineering and Physics, Politechnichna Str. 35, Kyiv, 03056, Ukraine, yar-yra@ukr.net*

⁴*Ivano-Frankivsk Scientific Research Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine, Ivano-Frankivsk, Ukraine, onuskivb@gmail.com*

⁵*Joint educational and scientific laboratory of gamma resonance spectroscopy G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine and Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine, mariamoklyak@gmail.com*

⁶*Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Methods for obtaining biocomposite systems for precipitation on carbon templates of various forms of amino acids of a given composition in reaction media with subsequent drying in air have been tested. In this case, it is recorded that the morphological characteristics of biocomposites are due to the manifestation of adsorption of organic components on the surface structure of carbon templates. In particular, a decrease in the value of the specific surface area of biocomposites compared to the original templates due to the adsorption of the developed surface and the existing pores with aminoxylot molecules. The temperature-frequency dependences of the electrical conductivity for biocomposite systems formed by the precipitation method are obtained and the influence of the carbon template type on the changes of the electrical conductivity properties is traced.

Keywords: carbon-containing biocomposites, electrical conductivity, templates, activation energy, functional groups.