



**МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО МЛАДЕЖТА И
НАУКАТА
УНИВЕРСИТЕТ "ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ"-ГР. БУРГАС
КАТЕДРА „ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ“**

маг. инж. ДИМИТЪР ВАСИЛЕВ ГЕОРГИЕВ

АВТОРЕФЕРАТ

**НА ТЕМА: ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ ПОЛУЧАВАНЕ НА
ЕЛЕКТРОДИИ И ДИЕЛЕКТРИЦИ ЗА СУПЕРКОНДЕНЗАТОРИ ЧРЕЗ
ИЗПОЛЗВАНЕ НА ВИСОКОПОРЕСТИ СИЛИКАТНИ И ВЪГЛЕРОДНИ
МАТЕРИАЛИ**

за присъждане на образователна и научна степен

„ДОКТОР“

**НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ: „02.10.12. Технология на
силикатите, свързващите вещества и труднотопимите
неметални материали“**

ПРОФЕСИОНАЛНО НАПРАВЛЕНИЕ: 5.10. Химични технологии

НАУЧНИ проф. д-р Ирена Г. Марковска -Минова
РЪКОВОДИТЕЛИ: доц. д-р Димитър Русев Русев

БУРГАС, 2022 год.

Дисертационният труд съдържа 144 страници, включително 69 фигури и 15 таблици. Библиографията съдържа 218 източника.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на.....
2022 г.

Материалите по защитата са на разположение в катедра
Химични технологии

ВЪВЕДЕНИЕ

Суперкондензаторите осигуряват мощен електрически импулс за кратко време. Това би било от голямо значение при превозните средства, като например при стартер на автомобил или за подпомагане ускорението на влак. Те могат да се ползват и за натрупване на енергия при спирането на превозни средства, което ги превръща в особено ценен компонент при електромобилите. Големите предимства на кондензаторите са възможността им за много бърз заряд и разряд. В сравнение с батериите те имат огромен брой цикли на зареждане и разреждане, без да загубят капацитета си. При батериите са 5000 цикъла, а при суперкондензаторите доближават 1 000 000. Важен факт е и този, че технологията за производството им не изисква редки елементи, като кобалт и литий, нужни при направата на батерии. На база средните данни за основните характеристики на суперкондензаторите специфичните им показатели изглеждат така: време за зареждане - от 1 до 10 секунди; брой на циклите на зареждане е около 1 милион, което съответства на 30 000 часа; напрежението в клетката на блока варира от 2.3 до 2.75 V; енергийна интензивност - стандартна стойност 5 Wh / kg; мощност - около 10 000 W / kg; устойчивост - до 15 години; работна температура - от -40 ° C до 65 ° C.

Обикновено бързо зареждащите се кондензатори имат капацитет от 8 до 10 Wh/kg. Само лабораторни прототипи достигат до 130 Wh/kg, но и това е недостатъчно, като се има предвид, че при литиево-йонните батерии този показател обикновено е около 200 Wh/kg. Широко използваните литиево-йонни батерии, далеч не са идеалното решение за електромобилите. Въпреки, че осигуряват все по-голям пробег, химичните батерии са тежки и се зареждат много бавно. Засега оптималният начин за задвижване на електрически превозни средства си остава съчетанието между батерии и кондензатори. Първите се грижат за поддържането на скоростта и осигуряват

нужния пробег, докато вторите спомагат ускорението и съхраняват енергия при спиране.

Според експерти и разработчици на батерии, в близко бъдеще навсякъде ще се използват кондензатори от ново поколение. Това ще бъде възможно благодарение на активното увеличаване на специфичния капацитет на устройствата. В допълнение, заслужава да се добави подобряването на техническите и структурните характеристики на суперкондензаторите, което се отнася предимно до размера и теглото.

Използването на нови материали, като графен, електропроводими полимери, въглеродни нанотръбички и фулерени ще покрият изискванията за по-голяма активна повърхност на електродите, респективно по-висок капацитет, в съчетание с ниско тегло.

Във връзка с гореизложеното, настоящите изследвания бяха насочени именно в тази посока – да се разработят съставните части за направа на суперкондензатор от достъпни и евтини силикатни и въглеродни материали и на тяхна база да се конструира суперкондензаторна клетка

Основен акцент на дисертационната работа беше получаването на монослоен графен, чрез евтин и безвреден метод, с цел нанасянето му като проводящо покритие. Обследвана беше и възможността за получаване на нанографеново покритие върху електроди за суперкондензатори, чрез помощта на генератор за високо напрежение с чиято помощ се генерира електрическа дъга между графитен електрод и метален субстрат, вследствие на което върху металната подложка се отлага монослой от графен.

В процеса на настоящата работа, беше открита и разработена сравнително евтина и безвредна слепваща субстанция, която спомогна за добра контактна връзка между графитните и графенови частици, за да се получи електропроводима боя, която също спомогна и за прикрепването на компонентите към металната повърхност на електрода.

Важна съставна част, необходима за направата на

суперкондензатора бе бариевия титанат, представляващ синтетично получен прахообразен диелектрик, притежаващ висока диелектрична константа. За получаването му в настоящата работа се използва метода на твърдофазно спичане, с участието на прекурсори от прахове на BaCO_3 и TiO_2 , изпечени при температури от 1100°C . Използва се също и модифицирания зол-гел метод на Печини, като за прекурсори се използваха хлориди, оксалова и борна киселини.

Като завършващ етап на дисертационната работа бяха конструирани експериментални кондензаторни клетки K1 и K2 и бяха определени техните основни характеристики. За целта, беше използван и програмен продукт.

I. ЦЕЛ НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА И ПОСТАНОВКА НА ЗАДАЧИТЕ

Цел на настоящите дисертационни изследвания е да се получат иновативни и ефективни покрития за електроди, чрез използване на силикатни и въглеродни материали, въз основа на които да се направи пробен суперкондензатор. Във връзка с това трябваше да се решат няколко основни задачи:

- Първата задача беше свързана с получаването на графен и предлагане на подходящи начини за нанасянето му върху повърхността на електродите. Графенът притежава изключителна комбинация от механични и електрически свойства - има почти нулево електрическо съпротивление и ненапразно е наречен материалът на бъдещето. Трудността на получаването му все още е лимитиращ фактор за широкото му приложение, което бе сериозно предизвикателство при настоящите изследвания.

-Втората задача се съсредоточи към получаване на електропроводима боя, чрез която да се скрепи графена към електрода на суперкондензатора.

-Третата задача се състоеше в това, да се синтезира бариерен титанат. Внасянето му в състава на електродните покрития, би трябвало да увеличи капацитета на суперкондензаторната клетка, благодарение на високата му диелектрична константа.

-Последната, завършваща задача, бе да се конструира експериментален кондензатор на базата на всички разработени в настоящата дисертация съставни компоненти и да се измери капацитета му. За да отговаря на условията на суперкондензатор, неговият капацитет трябваше да има стойности над 0,1 Фарада.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА РАБОТА И ПОЛУЧЕНИ РЕЗУЛТАТИ

1. Получаване на графен, чрез използване на ултразвук

Като прекурсор за получаване на графен се използва финно диспергиран графит с чистота 99,9% и размер на частиците <50 μm . Използват се още: сярна киселина (H_2SO_4), калиева основа (KOH) и дейониизирана вода.

Чистият графит и синтезияният графен са изследвани главно с помощта на: Раманова спектроскопия, SEM, TEM и инфрачервена спектроскопия (FT-IR).

Графенът се получава по два начина, в зависимост от използвания "разтворител" - KOH или H_2SO_4 .

В първия случай се добавя KOH към 100 ml дейониизирана вода, за да се доведе рН до 11 и след това се добавя фино диспергиран графит. Във втория случай се добавят 4 ml 2n H_2SO_4 към 100 ml дейониизирана вода и след това се добавя фино

диспергиран графит. Получените смеси се хомогенизират добре и се подлагат на ултразвукова обработка в продължение на 4 часа. Приложеният ултразвук е с мощност 120 W и честота 40 kHz. При тези условия температурата във ваната се повишава до 60°-80 °С. В нашия случай сярната киселина играе ролята на течна среда, през която се разпространяват ултразвуковите вълни. Разтворите се центрофугират при 2000 оборота в минута в продължение на 20 минути.

Използвани са относително ниски температури - до 80 °С, при които се наблюдава задоволителен добив на монослоен графен.

Получените четири проби са съответно: G1, G2, G3 и G4.

G0 - чист графит (прекурсор);

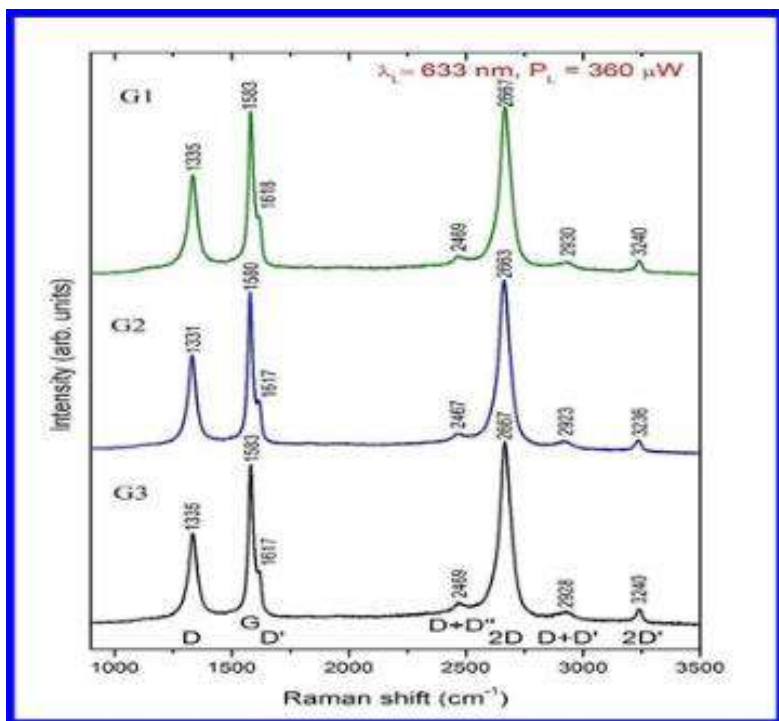
G1- графенови люспи от повърхността на чашата (обработени с 2n H₂SO₄);

G2 - графенови люспи от повърхността на чашата (обработени с KOH);

G3 - графен от дъното на чашата (обработен с 2n H₂SO₄);

G4 - графен от дъното на чашата (обработен с KOH).

От Рамановата спектроскопия се получи информация за структурата на приготвения графен.



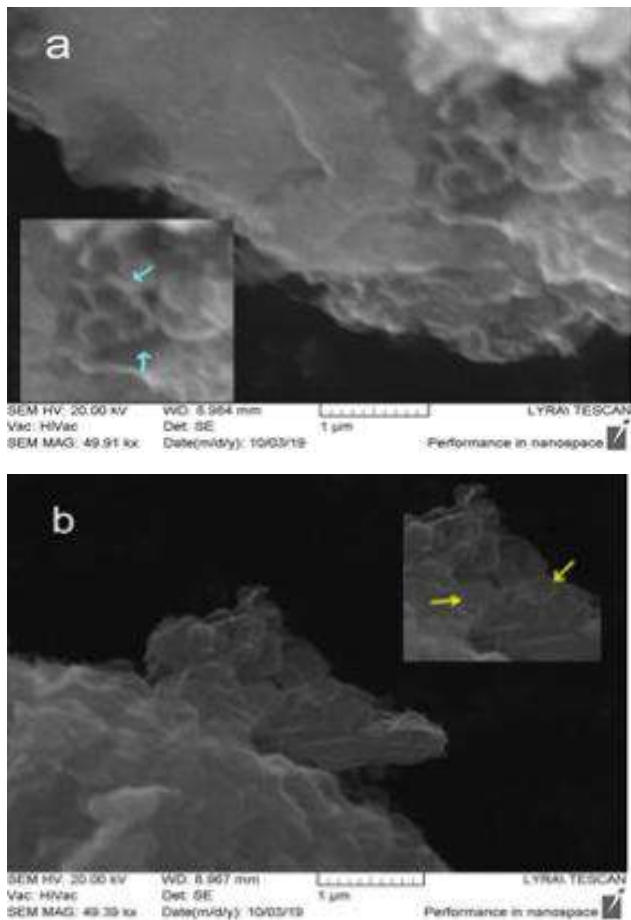
Фиг. 1. Раманов спектър на проби: G1, G2 и G3.

Виждат се само ивиците, характерни за графеноподобните проби.

Както е показано на фиг. 1, спектрите имат всички характерни пикове на графен, като D, G и 2D ивици. Параметрите на ивиците от трите спектъра са с много близки стойности, така че качеството им е сравнимо. Пробата **G3** има най-голямо съотношение на I_{2D} / I_G и най-малко съотношение на I_D / I_G , а ширината на ивиците и е най-малка, така че може да се характеризира, като най-добрата сред тях. Присъствието на интензивна D ивица в спектъра на нашите проби, може да се

обясни с нагънати в свободно състояние графенови листи.

Морфологията на повърхността на графена беше анализирана с помощта на SEM и TEM.

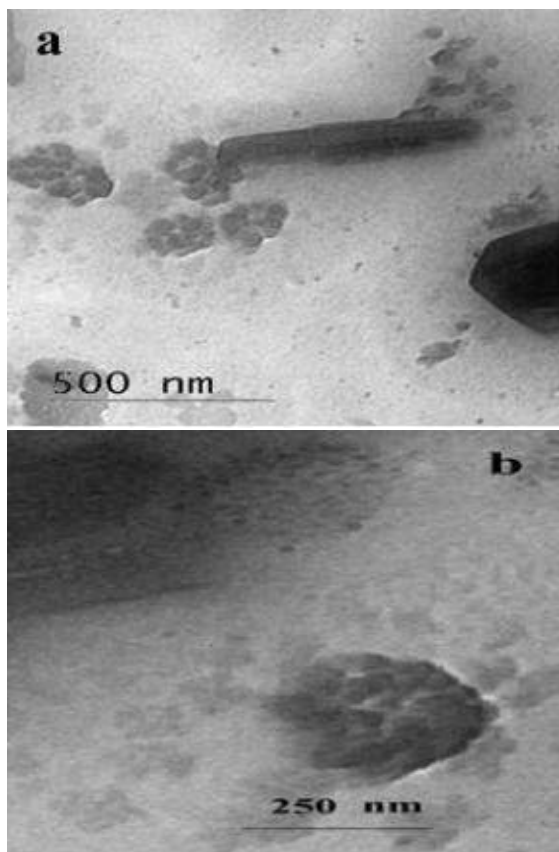


Фиг. 2 а, б. SEM на проби: а) G2 и б) G4.

Микрофотографиите на SEM на проби G2 и G4 (фиг. 2 а, б) показват очертаните пчелни пити, характерни за графена.

За изследване на пробите се използва и трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ).

Образците са получени чрез смилане и диспергиране в етанол чрез ултразвуково въздействие за 6 минути. Суспензията беше нанесена върху стандартни решетъчни въглеродни / медни решетки.



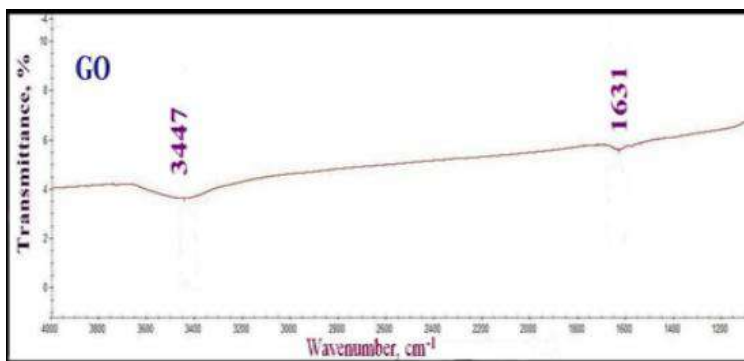
Фиг. 3. a, b. ТЕМ изображения на проба G3.

Снимките на фиг.3 показват, че в изследваната проба се наблюдават два характерни типа частици, едните с ясно очертана

шестоъгълна форма (това е формата на графеновите частици) и други с правоъгълна форма, остатък от графитния прекурсор.

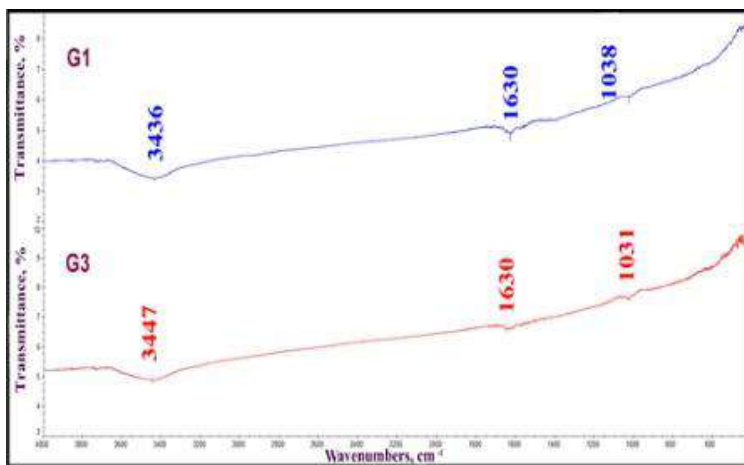
Инфрачервената спектроскопия (FT-IR) дава информация за функционалните групи в пробата.

Фиг. 4 и фиг. 5 показват спектрите на (FT-IR) на чист графит G0 (фиг. 4) и проби G1 и G3 (фиг. 5).



Фиг. 4. FT-IR на проба G0.

Спектърът на чистият графит на фиг. 4 показва само две ивици. Обикновено графита има характерни пикове при 3430 cm^{-1} (в нашия случай при 3447 cm^{-1}). При 1610 cm^{-1} (в нашия случай при 1631 cm^{-1}), ивицата на спектъра съответства на присъствието на хидроксилни групи, дължащи се на адсорбирана вода.

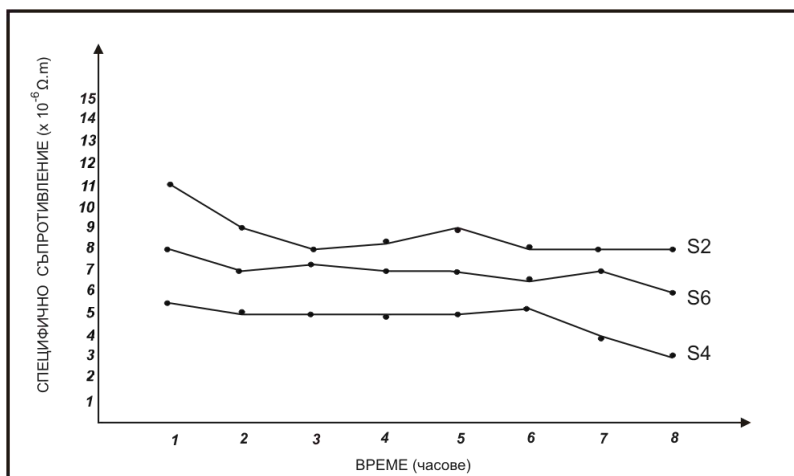


Фиг. 5. FT-IR на проби G1 и G3.

FT-IR спектрограмите на фиг.5 показват три абсорбционни ивици: при 3436cm^{-1} респ. 3447cm^{-1} , при 1630cm^{-1} респ. 1630cm^{-1} и 1038cm^{-1} респ. 1031cm^{-1} . Широкият пик между 3200cm^{-1} и 3600cm^{-1} се дължи на наличието на хидроксилни групи. Наличните абсорбционни ивици с максимум около 3436cm^{-1} респ. 3447cm^{-1} , съответстват на валентните вибрации на O-H групите във водните молекули, свързани помежду си с водородни връзки. Ивицата с максимум при 1630cm^{-1} респ. 1630cm^{-1} е характерна за O-H групи на адсорбираната вода, както и на скелетни вибрации на непрореагирания графит. Новата наблюдавана ивица при 1038cm^{-1} респ. 1031cm^{-1} може да бъде в резултат на симетрични и несиметрични видове на $-\text{SO}_3\text{H}$ функционални групи и демонстрират присъствието на сулфопенилови групи при проби G1 и G3, като резултат от обработката на графитения прекурсор със сярна киселина (H_2SO_4).

В настоящата работа бяха подготвени и поредица от графенови проби по гореописаната технология (S2, S4 и S6), както и сравнителна проба от чист графит.

При серията S2 чистия графит е третиран с 2n H₂SO₄, за S4 - графита е обработен с 4n H₂SO₄, а за S6 - с 6nH₂SO₄. Установи се, че електрическото съпротивление на пробите с графен е няколко пъти по-ниско от това на графитния прекурсор.



Фиг. 6. Зависимост на специфичното електрическо съпротивление от времето за обработка на графит с 2n, 4n и 6 n H₂SO₄.

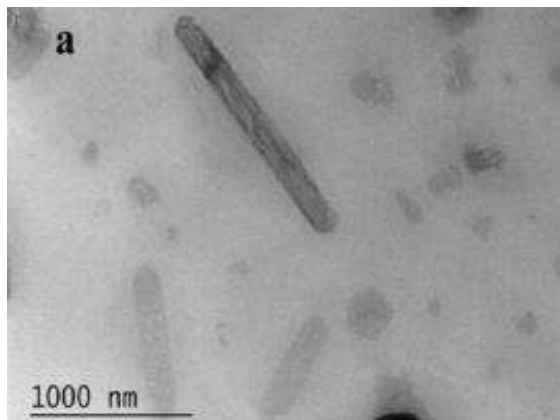
Резултатите показаха (фиг.6), че специфичното електрическо съпротивление на трите проби графен е относително ниско. От тях, най-ниско ρ имаше тази проба, получена при обработка с 4nH₂SO₄ (между $3 \div 5 \times 10^{-6} \Omega.m$). В следствие на това, се оказа и най-подходяща за приготвяне на графеново покритие за електроди на суперкондензатори.

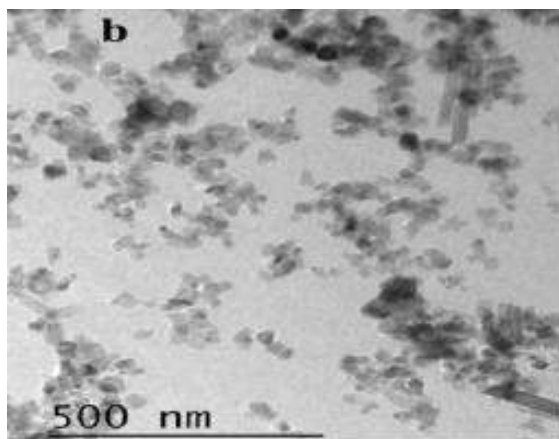
2.Получаване на графен, чрез комбинирано въздействие на електролиза и ултразвук.

Като прекурсор за синтеза на графен се използва, фино диспергиран графит с висока чистота 99,9%(GO). Размерът на графитните частици е <math>e<200\mu\text{m}</math>.Използвани са още сярна киселина (H_2SO_4), и дейонизирана вода.

Експериментът се провежда в ултразвукова баня при стайна температура в продължение на 4 часа. В нашия случай сярната киселина играе ролята на течна среда за разпространение на акустичните вълни.Електролизата се прилага едновременно с ултразвук.Разстоянието между електродите беше 10 mm. За проби GE 1, GE 2 и GE 3 електродите са с форма на плоча, докато за проби GE 4 и GE 5 са цилиндрични. Експериментите са проведени при температура 17 - 30 ° C и ултразвукова честота 40kHz. След това пробите се филтрат и твърдият остатък се суши при 110 ° C в продължение на 5 часа.

Изображенията, получени от трансмисионната спектроскопия (ТЕМ) на графеновите проби са дадени на фиг.7 (a,b).



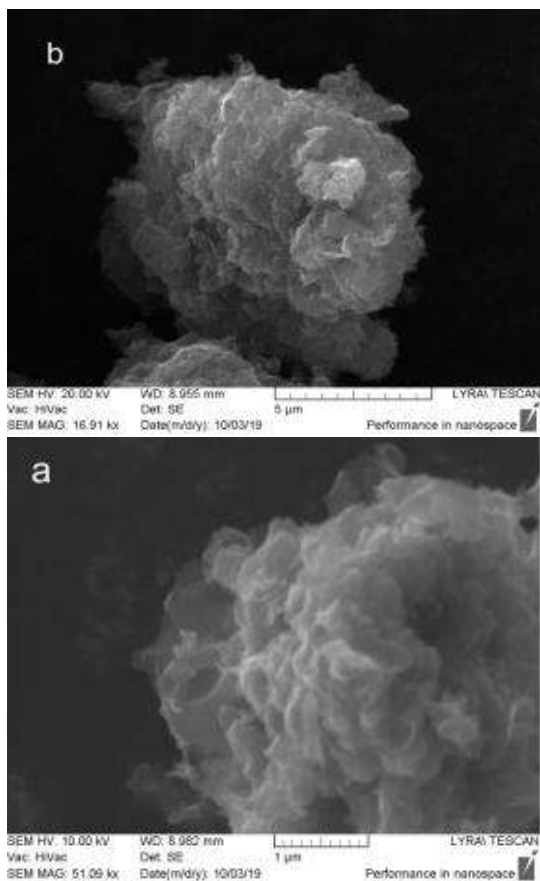


Фиг. 7. (а, б) ТЕМ на проба GE3.

Фигура 7(а) показва наличие на два вида частици в изследваната проба., при които се наблюдават различни форми: шестоъгълни (това е формата на графенови частици) и правоъгълни (това е формата на графит).

Изображението от ТЕМ при по-ниска разделителна способност е показано на фиг. 7 (б). Виждат се агломерати от частици, по-голямата част от които са прозрачни. Това определено се дължи на по-малкия брой слоеве графен.

Посредством СЕМ беше определена морфологията на изследваните проби. СЕМ микрофотографиите на проби GE2 и GE3 са показани на фиг.8(а, б).

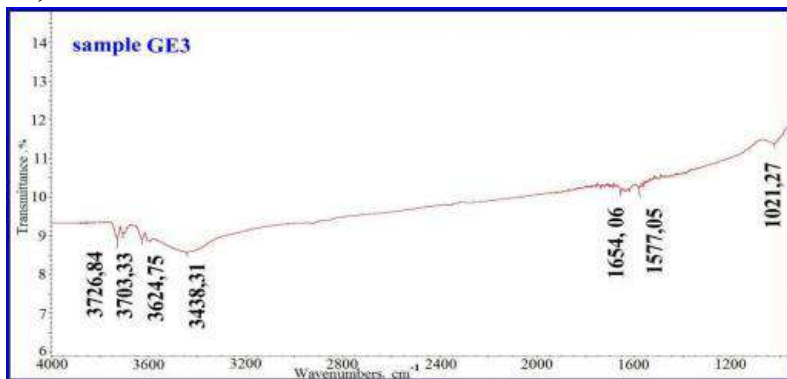


Фиг.8. SEM изображения на проби GE2 и GE.

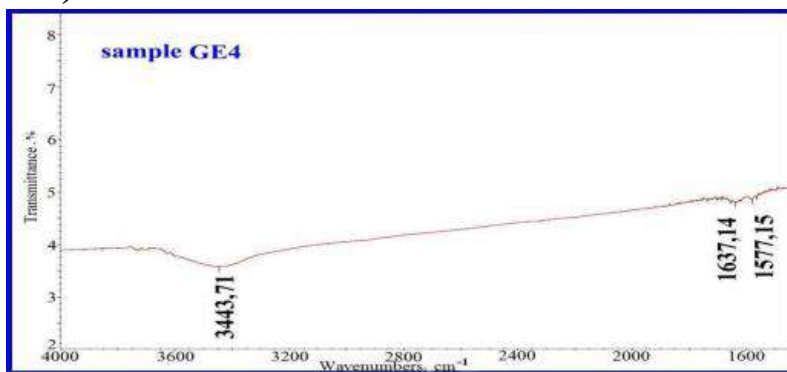
Фиг.8 представлява SEM изображение на графенови листи с набръчкани повърхности. SEM изображенията от фиг.8 (а, б) показват, че получения графен притежава макропореста структура с шестоъгълни форми.

Направени бяха ИЧС анализи на проби GE3, GE4 и GE5 (фиг.9а,б,с).

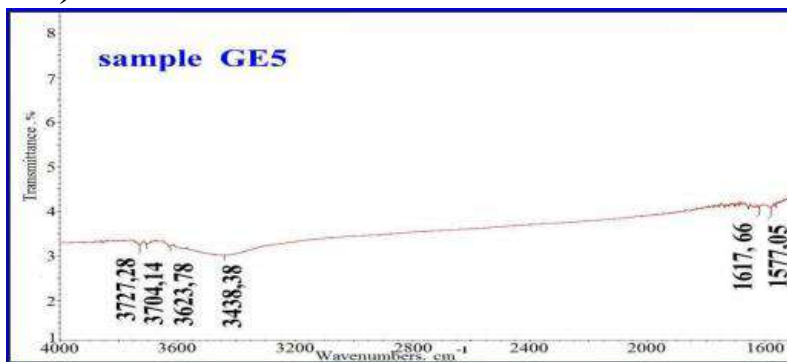
a)



b)



c)



Фиг.9. а),b),c) IR спектър на пробиGE3, GE4 и GE5.

FT-IR спектърът на проба GE3 показва ивици на поглъщане при $3726,84\text{cm}^{-1}$, $3703,33\text{cm}^{-1}$, $3624,75\text{cm}^{-1}$, $3438,31\text{cm}^{-1}$, $1654,06\text{cm}^{-1}$, $1577,05\text{cm}^{-1}$ и $1021,27\text{cm}^{-1}$.

FT-IR спектърът на проба GE4 показва ивици на поглъщане съответно на 3443.71 cm^{-1} , 1637.14 cm^{-1} и 1577.15 cm^{-1} .

FT-IR спектърът на проба GE5показва абсорбционни ивици при $3727,28\text{ cm}^{-1}$, $3704,14\text{ cm}^{-1}$, $3623,78\text{ cm}^{-1}$, $3438,38\text{ cm}^{-1}$, $1617,66\text{ cm}^{-1}$, $1577,05\text{ cm}^{-1}$.

Резултатите, получени от FT-IR спектроскопията, показани на фиг. 9, показват наличието на големи пикове за всички проби около $3400 - 3440\text{ cm}^{-1}$, които съответстват на вибрацията на О-Н групата.

FT-IR спектърът на проби GE3 и GE5 показва ивици на абсорбция в диапазона от 3800 cm^{-1} до 3600 cm^{-1} поради наличие на О-Н. групи при водородно свързаните водни молекули. Абсорбционните ивици с максимум при $1654,06\text{ cm}^{-1}$, $1637,14\text{ cm}^{-1}$ и $1617,66\text{ cm}^{-1}$, респ., са характерни за е характерна за О-Н групи на адсорбираната вода, както и на скелетни вибрации на непрореагиралия графит. Пикът около 1550 cm^{-1} е характерен за двойни въглеродни връзки (C=C).Внашия случай се наблюдава при $1577,05\text{ cm}^{-1}$ (за GE3), $1577,15\text{ cm}^{-1}$ (за GE4) и $1577,05\text{ cm}^{-1}$ (за GE5), респ.

Най-прост е спектъра на проба GE4. При проба GE4 електролизата се извърши за 5 минути, за GE3 -15 минути и за GE5 - 30 минути. Резултатите, представени на фиг.9, показват, че продължителността на електролизата оказва съществено влияние върху образуването на връзките.

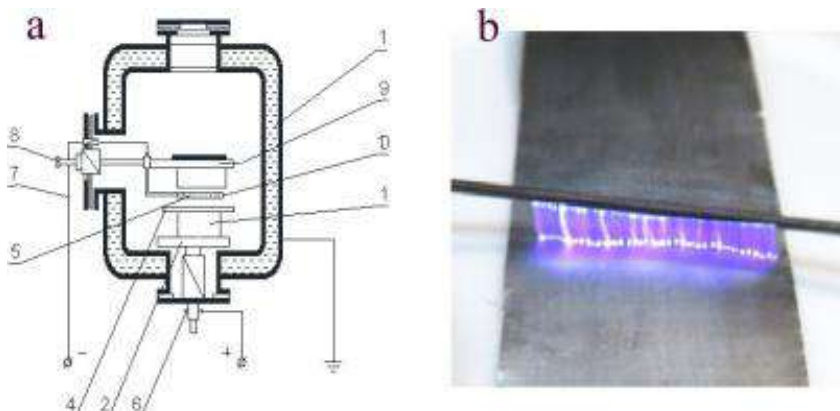
За пробата с най-кратка продължителност на електролиза

(GE4) се наблюдават най-малко странични връзки, както и взаимодействие с радикали на „разтворителя“ от H_2SO_4 .

3.Получаване на графеново покритие върху субстрати

Бяха проведени задълбочени проучвания за възможността да се подобрят капацитивните характеристики на суперкондензаторите с помощта на генератор за високо напрежение. С генератора се генерира електрическа дъга между графитен електрод и метален субстрат, в резултат на което върху металния субстрат се отлага монослой от графен.

Същността на технологията е отлагане на нанографеново покритие върху електрически проводима част на електрода, чрез генериране на разряд с високо напрежение между основния метален слой и въглеродния електрод. За тази цел беше използван специален високоволтов генератор, представляващ камера за високо напрежение с обем $27,1^{-3}m^3$ и генериране на електрическа дъга между графитен електрод и метала субстрат. Той причинява изпаряване на катода и улеснява отлагането нанопокритие върху основата. Конструкцията на генератора позволява регулиране на разстоянието между целта и субстрата. Бяха определени оптималните технологични режими за отлагането на графеновото покритие. На фиг.10а е представена обща схема на високоволтовата камера за отлагане на покритието.

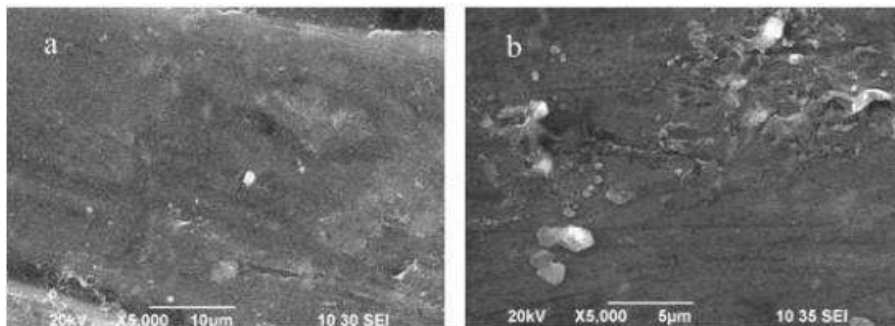


Фиг.10а). Обща схема на високоволтовата камера за отлагане на покритието: **1**-водно-охлаждаща камера; **2**-въртяща се маса; **3**-държач на субстрата; **4**-субстрат; **5**-въглероден електрод;**6**-проводник с високо напрежение; **7**-потенциал-захранваща връзка; **8**-захранване на електрода; **9**-термодвойка; **10**-ускоряващ електрод(катод).

Фиг. 10б). Процес на нанасяне на покритие.

Силата на разряда влияе силно върху енергията на електроните в плазмения поток, както и към скоростта на отлагане на покритието. Увеличаването на мощността обаче е придружено с нагряване на повърхността на основата, което е неприемливо, най-вече за много тънки основи и е основно съображение при определяне на стойностите на параметрите на режима за нанасяне на покритие. Също така, разстоянието между целта и основата има определен ефект, върху скоростта на отлагане, структурата на покритието, температурата на основата и т.н. Това е много важен технологичен фактор, който се определя от конструктивните характеристики и възможностите на използваната инсталация, якостта и конфигурацията на полето

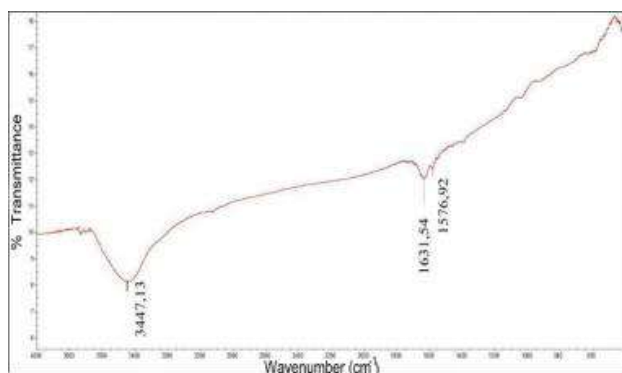
с високо напрежение и др.



Фиг. 11. SEM микрофотографии на повърхността, покрита с въглеродни материали на основата на графен.

На фиг. 11 са представени графитни покрития по гореописания метод.

За да се изследва химическата група на тези въглеродни материали на основата на графен, повърхностното покритие се анализира чрез FT-IR спектри (фиг.12).



Фиг.12. Инфрачервена спектроскопия на въглеродни материали на основата на графен върху металната повърхност.

ИЧ спектрограмата показва още две съществени ивици при 3447.13 cm^{-1} и 16311.54 cm^{-1} . Широкият пик между 3200 cm^{-1} и 3600 cm^{-1} обикновено се дължи на наличието на хидроксилни групи. По този начин широката и интензивна абсорбционна ивица с максимум около $3447,13\text{ cm}^{-1}$ съответства на валентните вибрации на О-Н връзката във водните молекули, свързани с водородни връзки. Интензивната лента с максимум при 1631 cm^{-1} е характерна за вибрациите на връзките $\text{C} = \text{C}$. Тези ивици също са доказателство за наличието на въглеродни структури на повърхността на субстрата.

Може да се формира и нанесе слой от графеново покритие и върху полимерна подложка от полиацетат. Процесът се състои в това, че се използва електродъгов метод в среда на инертен газ, при който дъгата генерирана от високоволтов генератор се образува между полимерната повърхност, играеща ролята на анод и въглероден електрод, изпълняващ ролята на катод. Повърхността на полимера предварително се натрива с графит. Катодът при включване на дъгата изпуска поток от електрони, които бомбардират анода с температура около 4000 K , а същевременно под въздействието на високоволтовото напрежение, разслояват въглеродния електрод на графенови плоскости, които се наслояват върху полимерната повърхност, вследствие на потенциалната разлика между катода и анода.

4. Получаване на електропроводима графитна боя за покрития на електроди.

В настоящата работа е разгледан и метод за получаване на електропроводима боя използвайки евтини и безвредни материали. Получената суспензия може да се нанесе върху

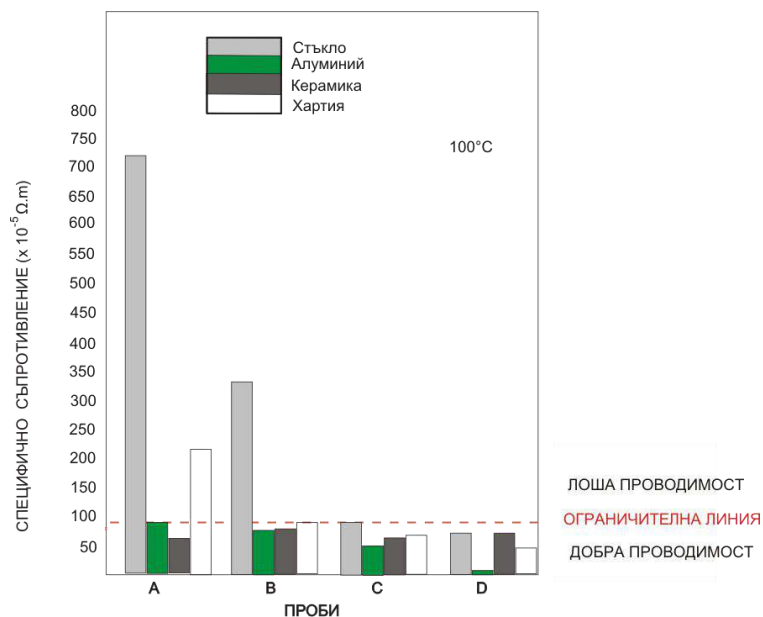
керамични, стъклени, хартиени и метални подложки. На фиг. 13 са показани покрития върху различни материали: алуминиево фолио, керамична плочка, стъкло и хартия.



Фиг. 13. Проби на графитна боя върху различни подложки.

Таблица 1. Специфично съпротивление на пробите изсушени при 100°C.

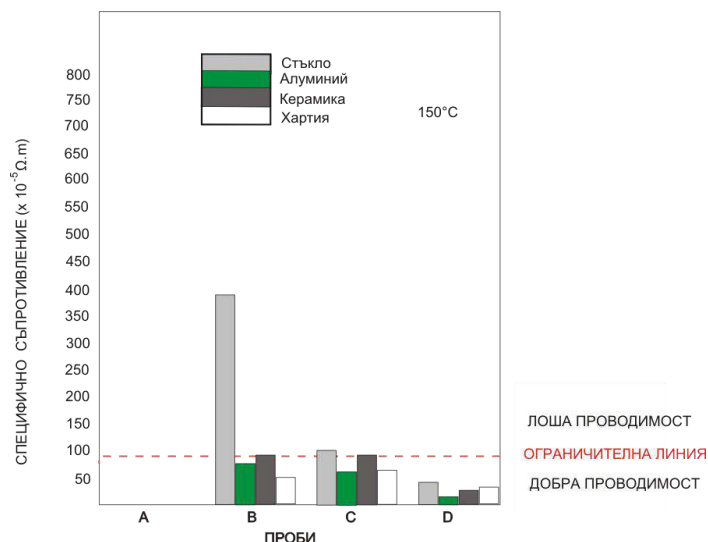
Проба	Стъкло $\Omega \cdot m \times 10^{-5}$	Алуминий $\Omega \cdot m \times 10^{-5}$	Керамика $\Omega \cdot m \times 10^{-5}$	Хартия $\Omega \cdot m \times 10^{-5}$
A	730	96	60	212
B	330	82	84	100
C	100	52	65	68
D	82	16	88	52



Фиг. 14. Графика на специфичното съпротивление (ρ) на боите нанесени върху различните материали след сушене при T 100°C .

Таблица 2. Специфично съпротивление на пробите изсушени при 150°C .

Проба	Стъкло $\Omega \cdot m \times 10^{-5}$	Алуминий $\Omega \cdot m \times 10^{-5}$	Керамика $\Omega \cdot m \times 10^{-5}$	Хартия $\Omega \cdot m \times 10^{-5}$
A	-	-	-	-
B	380	70	91	48
C	102	60	80	65
D	47	11	20	28



Фиг.15. Графика на специфичното съпротивление (ρ) на боите нанесени върху различните материали след сушене при 150°C

При направа на пробите се променяше съдържанието на NaOH и графита. Съдържанието на водното стъкло и водата си остана постоянно. И четирите проби след първоначалното изсушаване показаха отлична адхезия към повърхностите. Видимо съпротивленията на проби **B**, **C** и **D**, остават далече от стойностите на базовата проба **A**. Натриевите йони, при проба **A**, имат най-ниска концентрация и са внесени единствено в системата чрез водното стъкло. Предполага се, че те са основния носител на заряди в пространството между графитните частици. Повишаването на количествата водно стъкло в системата подобри адхезията към повърхностите, но това стана за сметка на проводимостта, която намаляваше. Предполага се също и че кислородните и силициевите атоми, служат като бариера за

електроните и повишават съпротивлението на средата. Направиха се изследвания при различни концентрации на водното стъкло, които потвърдиха това. Високата концентрация влоши проводимостта, а ниската понижи адхезията на графитната боя към подложката.

Видя се, че при добавянето само на 0,3 мл 0,1М NaOH(проба **B**) се подобрява проводимостта. Натриевата основа внася допълнително количество натриеви йони и значително по-малко количество кислородни атоми.

Следвайки перкуляционната теория, добавянето на допълнително графит в системата, увеличава контактната зона между частиците и спомага за образуването на електропроводима матрица. Това се вижда при проба **C**, как с прибавяне на допълнително 0,2 гр. графит проводимостта нараства. С увеличаването на количеството графит и натриева основа (проба **D**) се достига до праг на просмукване на системата. Стойността $11 \Omega \cdot m \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ при покритието върху алуминия, дава близка проводимост до тази на чистия графит.

Измерените съпротивления зависят от дебелината на покритието, порьозността на материала, характера на подложката. При проба **D**, по-добрата адхезия и нанасянето на втори слой показва значителни резултати. Високата проводимост при алуминиевата подложка, се дължи най-вероятно на значителното количество подвижни електрони в метала в сравнение с останалите материали, които са диелектрици. При порьозната керамика, течната фаза се просмуква в порите и придърпва графитните частици по-близо едни към други, осигурявайки по-добър контакт между тях.

Най-високо съпротивление показва пробата със стъклената подложка. Тя е плътен диелектрик и не влияе на проводимостта

на покритието. Температурата на сушене също оказва влияние. По- високата температура (150°C) изпарява остатъчната адсорбирана вода и спомага за уплътняването на графитните частици.

5. Получаване на бариев титанат, чрез твърдфазен синтез и по зол-гел метод

5.1. Приготвяне на прах от BaTiO₃, чрез твърдофазов синтез

За синтезирането на бариевия титанат по твърдофазния метод, като изходни суровини са използвани химически чисти прахове от BaCO₃ и TiO₂.

В качеството на среда при ултразвуковото третиране са използвани деминерализирана вода и етилов алкохол (96%).

За провеждане на изследването са подготвени и синтезирани серии от образци при различно съотношение на изходните материали и при различно време на третиране с ултразвук. Получаването на прах от бариев титанат е осъществено по два метода, в зависимост от температурата на синтез:

Първи метод: Вискотемпературно изпичане на изходните суровини при 1100°C

Приготвяне на проби ВТО 1, ВТО 2 и ВТО 3 – получаване на прах от BaTiO₃

От първата шихта(1) се претеглят по 20 g за всяка проба. Смесват се със 100 ml дейонизирана H₂O, хомогенизират се добре и се подлагат на ултразвук с честота 40 kHz. Времето на третиране с ултразвук за всяка проба е както следва: за ВТО1- 30 мин., ВТО 2- 60 мин. И за ВТО3- 120 мин.

Следва филтруване и сушене при 110°C за 4 часа. Изсушените проби се стриват в ахатов хапан, поставят се в

корундови тигли и се изпичат при 1100°C за 2 часа.

Втори метод: Нискотемпературно изпичане на изходните суровини при 900°C.

Приготвяне на проби ВТО 4, ВТО 5 и ВТО 6 - получаване на прах от ВаTiO₃.

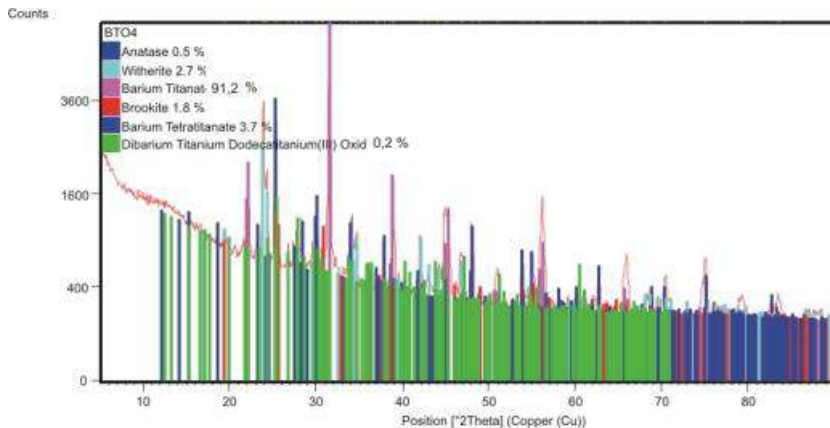
От шихта (2) се претеглят по 20 g за всяка проба. Смесват се със 100 ml C₂H₅OH (96%), хомогенизират се добре и се подлагат на ултразвук с честота 40 kHz. Времето на третиране с ултразвук за всяка проба е: за ВТО4- 30 мин., ВТО 5- 60 мин. и ВТО 6- 120 мин. Пробите се филтруват и сушат при 90°C за 4 часа. Така изсушени пробите се стриват в ахатов хапан, поставят се в корундови тигли и се изпичат при 900°C за 2 часа.

В Таблица 3 са представени подготвените проби със състави ВТО1÷ВТО6.

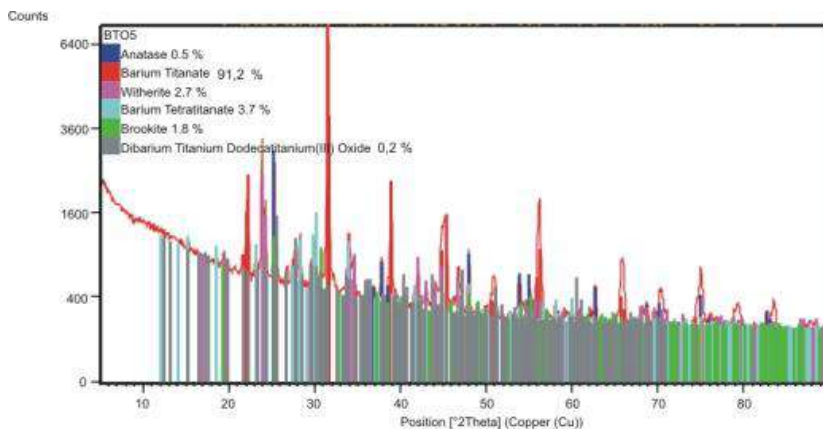
Таблица 3. Състав на пробите и технологични режими на синтез

№ на пробата	BaCO ₃ , %	TiO ₂ , %	Третиране с ултразвук, min	Смилане, min	T, °C
ВТО 1	65,75	34,25	30	30	1100
ВТО 2	65,75	34,25	60	30	1100
ВТО3	65,75	34,35	120	30	1100
ВТО 4	50,00	50,00	30	30	900
ВТО 5	50,00	50,00	60	30	900
ВТО 6	50,00	50,00	120	30	900

Проведени са рентгенофазови изследвания на синтезирания прах от BaTiO_3 - на проби ВТО4, ВТО 5 и ВТО 6 (фиг. 16-18), за да се проследи, как се отразява различното време на третиране с ултразвук върху синтеза на прах от BaTiO_3 .

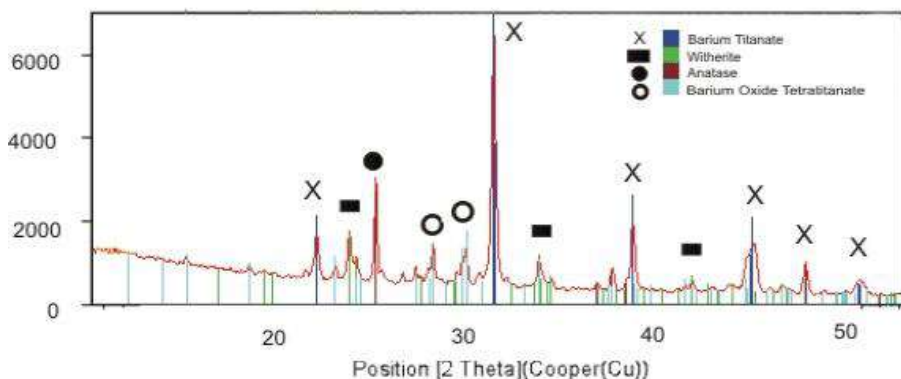


Фиг.16.РФА на прахова проба ВТО4.



Фиг.17.РФА на прахова проба ВТО5

И при двете проби основната фаза е бариев титанат - BaTiO_3 . В допълнение се наблюдават пикове на още едно новообразувано съединение - бариев тетратитанат – BaTi_4O_9 и сложен бариево-титанатен оксид - $\text{Ba}_2\text{Ti}_{13}\text{O}_{22}$. РФА показва и наличие нанепрореагирани изходни суровини - неразложен остатък от BaCO_3 под формата на витерит и непрореагирал TiO_2 .



Фиг. 18. РФА на прахова проба ВТО6, където: х - BaTiO_3 , ● - TiO_2 , ■ - BaTi_4O_9 , ○ - BaCO_3 .

РФА показва, че при проба ВТО6 основната фаза е бариев титанат - BaTiO_3 . В допълнение се наблюдават пикове на бариев тетратитанат – BaTi_4O_9 , останал неразложен остатък от BaCO_3 под формата на витерит, както и остатъчен TiO_2 . По-пълното реагиране между изходните суровини при проба ВТО6 в сравнение с проба ВТО4 (30 мин) и ВТО5 (60 мин) показва, че увеличеното време на третиране с ултразвук (120 мин) се отразява благоприятно върху качеството и количеството на синтезирания бариево-титанатен прах.

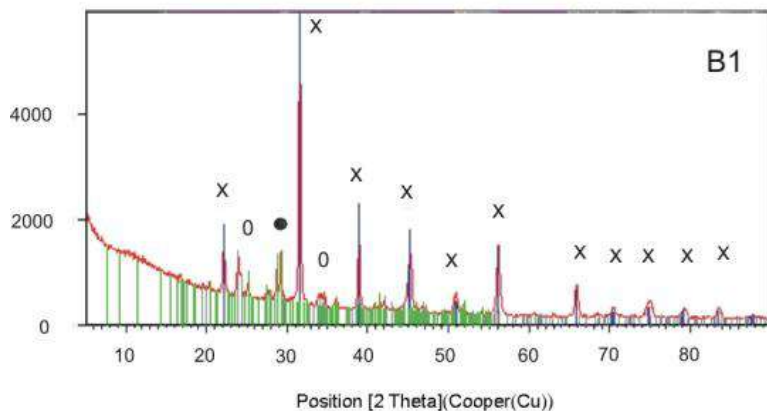
5.2. Приготвяне на прах от BaTiO_3 чрез модифициран зол-гел метод

За синтез на бариево-титанатен прах се използва и модифициран метод на Печини. Като изходни суровини се употребяват следните материали: BaCl_2 на прах, 12% разтвор на TiCl_3 в HCl 250 ml (Sigma Aldrich), оксалова киселина ($\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на прах.

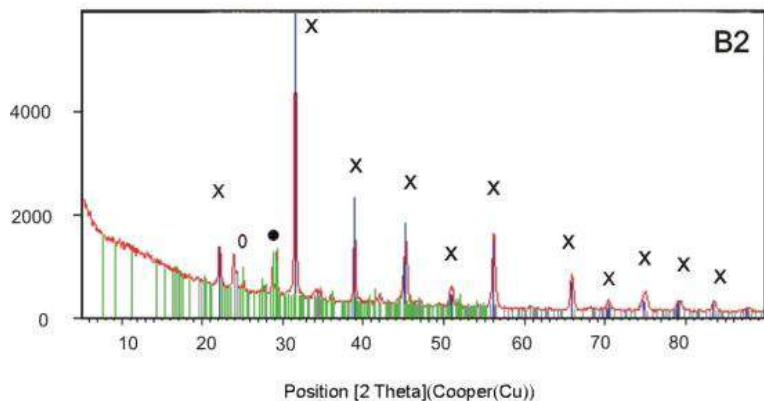
От тези вещества, се изготвиха разтвори със следните концентрации: 0,25M BaCl_2 , 0,25M TiCl_3 , 0,5M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

От тях се допълнително се направиха две проби, B1 и B2, като към втората се добави и H_3BO_3 .

Проведени са рентгенофазови изследвания на синтезирания прах от BaTiO_3 по метода на Печини.



Фиг. 19. РФА проба на B1 - x - BaTiO_3 , o - BaCO_3 ,
● - Ba_2TiO_4



Фиг. 20. РФА проба на B2 - x - BaTiO_3 , o - BaCO_3 , ● - Ba_2TiO_4

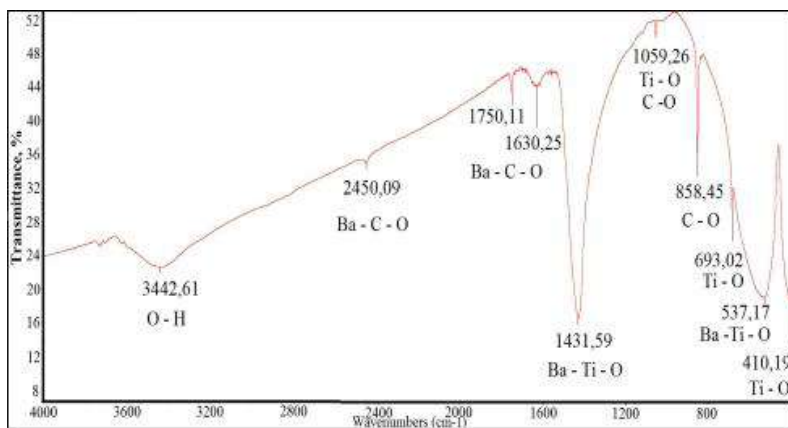
Данните от фиг. 19 и фиг. 20 показват, че и при двете проби основната фаза е бариев титанат - BaTiO_3 . В допълнение се наблюдават пикове на още едно новообразувано съединение - бариев орто-титанат Ba_2TiO_4 . И при двете проби се наблюдава наличие на останал неразложен остатък от BaCO_3 под формата на витерит(BaCO_3), чието количество е по-голямо в проба 1.

При сравнение между тях се вижда, че при състав B2 (с прибавена 0,25 M H_3BO_3) става по-пълно реагиране на изходните суровини.

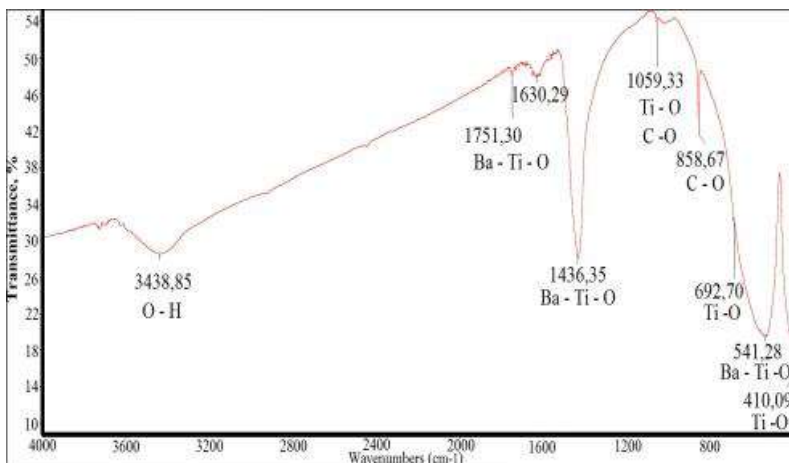
Резултатите от ИЧ- спектроскопия на фиг. 21 и фиг. 22 показват наличие на два големи пика при всички проби, появяващи се съответно при 537.17 cm^{-1} и 541.28 cm^{-1} , както и при 1431.59 cm^{-1} (фиг. 21) и 1436.35 cm^{-1} (фиг. 22). Тези области на поглъщане са характерни за връзките Ba-Ti-O в BaTiO_3 . Големината и формата на пиковете показват, че всеки от изследваните прахове съдържа голямо количество BaTiO_3 . На

спектрите се виждат още малки пикове при 1750.11 cm^{-1} (фиг. 21) и 1751.30 cm^{-1} (фиг.22) и при 2450.09 cm^{-1} , които съответстват на трептенията на връзките Ва-С-О, което предполага следи от ВаСО₃. Ивиците на поглъщане при 3442.61 cm^{-1} (фиг. 21) и 3438.85 cm^{-1} (фиг.22) се отнасят до деформационните колебания на връзките в молекулата на водата. Ивиците при 858.45 cm^{-1} (фиг. 21) и 858.67 cm^{-1} (фиг. 22) характерни за връзките С-О свидетелстват за следи от оксалова киселина. В областта между 693.02 cm^{-1} и 692.70 cm^{-1} както и при 410.19 cm^{-1} и 402.01 cm^{-1} се наблюдават ивиците на поглъщане на връзките Ti-O.

Резултатите от проведения ИЧ за проба В1 и В2 са показани на фиг. 21 и фиг. 22.



Фиг. 21. ИЧ- спектър на проба В1.



Фиг. 22. ИЧ- спектър на проба В2.

6. Конструирание на пробни суперкондензатори и измерване на капацитетите им

Принципът на действие на суперкондензатора се различава от този на обикновените кондензатори. Това се дължи на наличието на двоен електричен слой. Той е създаден от равнината на йоните на електролита с активната повърхност на електродите, при което няма как да се определи дебелината и площта на диелектричната повърхнина създадена от равнината на Хемхолц, т. е. не можем да определим директно капацитета му.

Методите, чрез които могат да се определят капацитетите на суперкондензаторите (EDLC) се различават по изпълнение. Това са, циклична волтметрия (CV), електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) и метод на галваностатичен заряд и разряд (GCD).

Първият метод (CV) е широко използван в електрохимичната

практика. При него се измерва тока, протичащ в отговор на променящо се приложено напрежение.

Вторият метод, електрохимичната импедансна спектроскопия (EIS), е може би най-изчерпателната техника за електрохимичен анализ. Това включва прилагане на променливо напрежение към устройството в широк диапазон от честоти и се измерва амплитудата и фазовото изместване на получения ток.

При метода на галваностатичен заряд и разряд (GCD), специфичните капацитети от получените галваностатични тестове, могат да бъдат изчислени по следното уравнение:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (1)$$

Където:

C - специфичен капацитет, F g⁻¹;

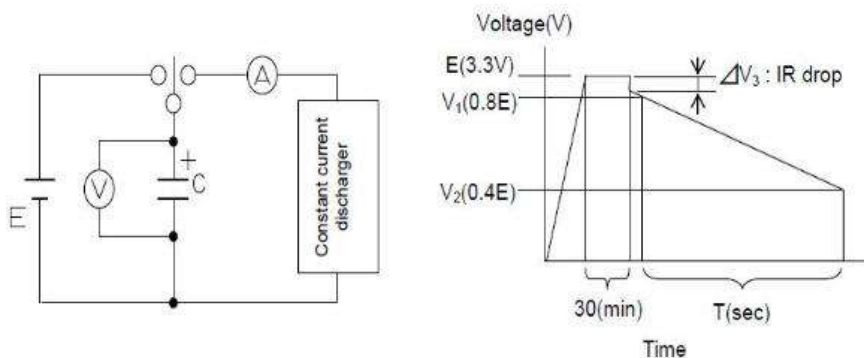
I - ток на разреждане, A;

Δt - е време на разреждане, sec;

ΔV - е потенциална разлика, V;

m - масата на активното вещество на работния електрод, mg.

На фиг. 23 е показана схема на свързване и измерване на капацитета на суперкондензатор по метода (GCD), както и време диаграма на заряд и разряд.



Фиг. 23. Метод на галваностатичен заряд и разряд (GCD).

Специфичната енергийна плътност и специфичната плътност на мощността се определят с уравненията:

$$E = \frac{1}{2} C \Delta V^2 \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3)$$

Където:

E - средна енергийна плътност, Wh. s⁻¹;

C - специфичен капацитет, F. g⁻¹;

P - средна плътност на мощността, W .kg⁻¹;

ΔV - потенциална разлика, V;

Δt - време на разреждане, sec.

За двуелектродна система имаме електроди със сепаратор между тях, покрит с електролит и поставен в инертна среда.

Специфичните капацитети от получените галваностатични тестове за двуелектродна система, могат да бъдат изчислени по следното уравнение:

$$C = \frac{4I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (4)$$

Където:

C - специфичен капацитет, $F \cdot g^{-1}$;

I - ток на разреждане, A ;

Δt - време на разреждане, sec ;

ΔV - потенциална разлика, V ;

m - масата на активното вещество на двата електрода, mg .

Специфичната енергийна плътност и специфичната плътност на мощността се определят с уравненията:

$$E = \frac{1}{8} C \Delta V^2 \quad (5)$$

Където:

E - средна енергийна плътност, $Wh s^{-1}$;

C - специфичен капацитет, $F g^{-1}$;

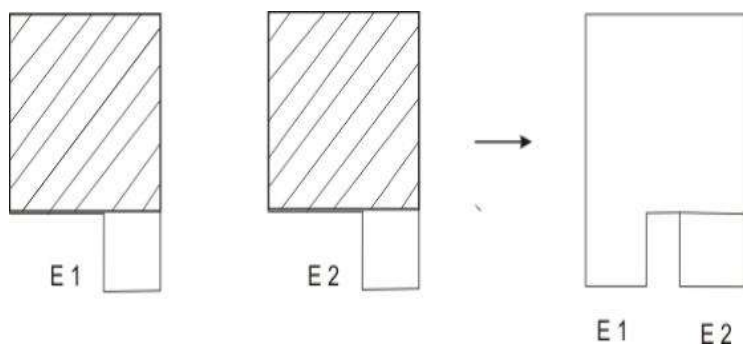
ΔV - потенциална разлика, V ;

За целта на изследването беше направен експериментален кондензатор с размер на електродите 4см x 6,5см. Електродът е пластина изрязана от алуминиево фолио. Алуминиевото фолио е с дебелина 0,11 мм (Фиг.24). Върху него е нанесено покритие от графит-графенова боя от проба GE5. Боята е направена чрез разтваряне на графенова проба GE5 в електролитен разтвор Г1, до достигане на определена консистенция. Суши се при 50°C. Повисоки температури не са необходими, тъй като водят до деформация на електродите и напукване на покритието (установи се експериментално при сушене в диапазона (70°C - 90°C). След това се нанася слой от бариев титанат с електролит Г1. Отново се суши при 50° С.

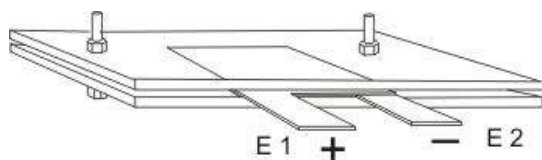
Като трети слой е нанесена паста от активен въглен и Г1. Пастата се нанася непосредствено над слоя на бариевия титанат. Извършва се посредством шпатула и се притиска, за да се заглади. Суши се при 50° С. Върху електрода се поставя сепаратор (порьозна хартия), предотвратяващ контакта между електродите и ограничаващ възможността за късо съединение. Сепаратора е с размери 5см x 7см и върху него се накапва електролит. (В случая бяха използвани 1М H₂SO₄ и 6М KOH.) Върху така омокрената хартия се поставя втория електрод.

Пластините (електроди E1 и E2), се притискат една към друга и се стягат между плексигласови плоскости с винт и гайка (фиг.25).

Кондензаторните клетки с различните електролити са означени с K1 за 1М H₂SO₄ и с K2 за 6М KOH.



Фиг.24. Модел на експериментални електроди.



Фиг. 25. Модел на пробен суперкондензатор.

Към суперкондензатора, беше подадено постоянно напрежение 2,7 V от захранващ източник. Това напрежение е номиналното, което се позволява за суперкондензаторите. Повисоките стойности предизвикват разлагане на електролита и повишаване на налягането между плочите поради загряване. След подаденото напрежение се снеха стойностите на захранващия ток в зависимост от времето.

В табл. 4 са показани изчисленията на капацитета на експерименталните суперкондензатори K1 и K2. Използва се

метода на галваностатичен заряд и разряд (GCD). Направените изчисления са на база на изведените резултати при определено съпротивление.

Таблица 4. Изчисляване на капацитетите и енергията на кондензатор K1 и K2 при разряд през установено съпротивление.

K1	K2
1M H ₂ SO ₄	6M KOH
$C = \frac{4I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}$ $C = \frac{4 \cdot 0,0038 \cdot 150}{3,0,28}$ $C = 2,71 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$	$C = \frac{4I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}$ $C = \frac{4 \cdot 0,0027 \cdot 70}{3 \cdot 0,16}$ $C = 1,57 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$
$\Delta t = t_2 - t_1$ $\Delta V = V_1 - V_2$	$\Delta t = t_2 - t_1 \quad (7)$ $\Delta V = V_1 - V_2 \quad (8)$

m= 3 g		m= 3 g	
$C = \frac{I_{cp}}{t_n}$ <p>I cp = 1,595 A</p> <p>t_n = 420 sec.</p> <p>I = 0,0038 A</p>		$C = \frac{I_{cp}}{t_n} \quad (9)$ <p>I cp = 1,118 A</p> <p>t_n = 420 sec.</p> <p>I = 0,0027 A</p>	
<p>V_n=1,94V</p> <p>V₁=V_{n80%}= 1,51V</p> <p>V₂=V_{n40%}=0,78V</p> <p>V₂=0,78V+ U_c</p> <p>V₂=0,78V+0,45V</p> <p>V₂=1,23V</p> <p>ΔV = 0,28V</p>	<p>t₁=90s</p> <p>t₂=240s</p> <p>Δt =150s</p>	<p>V_n=1,48 V</p> <p>V₁=V_{n80%}= 1,18V</p> <p>V₂=V_{n40%}=0,59V</p> <p>V₂=0,59V+ U_c</p> <p>V₂=0,59V+0,43V</p> <p>V₂=1,02V</p> <p>ΔV = 0,16V</p>	<p>t₁=50s</p> <p>t₂=120s</p> <p>Δt =70s</p>

където:

C - специфичен капацитет, F;

V_n - номинално напрежение на заряд на клетката, V;

$V_{n40\%}$, $V_{n80\%}$ - проценти разряд от номиналното напрежение, V;

ΔV -потенциална разлика при разряд, V;

Δt - времеви интервал на разряд, s;

t_n - крайно време на разреждане, s;

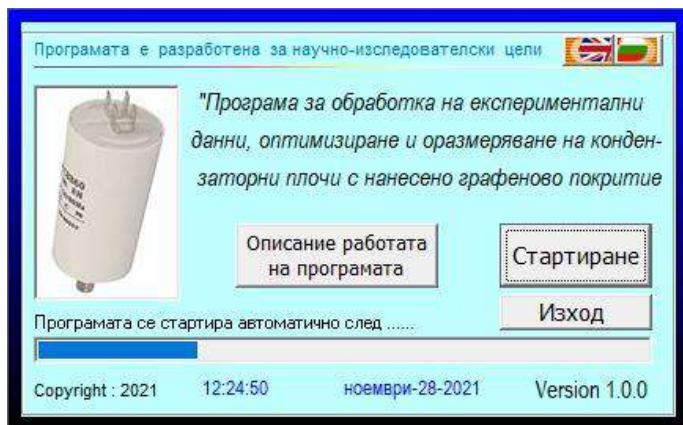
m - маса на активното вещество, g;

I - постоянен ток на разряд, A;

E - енергия на кондензаторната клетка, Wh. s^{-1} .

7. Програмна обработка на експериментални данни.

За обработка на данните и оптимизиране на диапазоните на изследваните величини е разработен софтуерен продукт, представен на фиг. 26. Програмният продукт, е в процес на доработка и надграждане на експерименталната база данни.



Фиг. 26. Начален интерфейс на програмата.

Съществена особеност на програмната система е нейната възможност за въвеждане и натрупване на база с данни за физико-химичните и капацитивни характеристики на материалите, използвани в разработваните конструкции.

Обработваната информация, в процеса на работа на системата, се визуализира оптимално с използването на опростен и разбираем интерфейс.

На изход от системата информацията се извежда на екран и принтер.

Програмния продукт е комплектован с разширена информационна система даваща подходяща помощна информация на различните стадии при работата с продукта.

В съответствие с движението си в програмната системата, обработваната информация, може да бъде класифицирана като:

- входяща - начални условия и изисквания за модификацията на разработвания обект;

- съхранявана - база с данни от нормативни изисквания, стандарти и физико-химически характеристики на материалите

- изходяща - документация за разработваната оптимална конструкция.

III. ИЗВОДИ

1. Изводи относно получаване на графен с ултразвук

- Получен е графен - от 1 до 5 слоя, което е доказано чрез Раманова спектроскопия, СЕМ и ТЕМ

- Като прекурсор е използван прах от графит с висока чистота (>99%), който е поставен в разтвор на разрежена сярна киселина с концентрация 2N, 4N и 6N H₂SO₄.

- Установено е, че при комбинацията от разрежена сярна киселина и едновременно третиране с ултразвук и електролиза в ултразвукова вана се разхлабват Ван-дер ваалсовите връзки, които свързват графеновите слоеве в графита, поради проникването на молекули и йони от разтворителя между тях, а ултразвука ги разкъсва и се отделят самостоятелни монослоеве графен.

2. Изводи относно получаване на графеново покритие с използване на високоволтова технология

- Доказана е възможността за нанасяне на слой графеново покритие върху алуминиева подложка чрез използване на генератор за високо напрежение 15 kV, с който се генерира електрическа дъга между графитен електрод(катод) и метален субстрат.

- Експериментално са определени режимите на нанасяне на покритие от графен върху алуминиева подложка и е намерено, че оптималното разстояние мишена – подложка е около $10 \cdot 10^{-3} \text{m}$.

-Направените СЕМ на повърхността на алуминиевата подложка с въглеродно покритие показват, че полученото покритие от графен е хомогенно.

-При нанасяне на графеново покритие върху полимерен субстрат, характеристиките на покритието, което може да бъде с дебелина от няколко микрометра до 0,5 nm, зависят основно от разстоянието над повърхността, скоростта на движение на електрода, силата на тока и приложеното напрежение.

3. Изводи, относно получаване на графитна боя

- Разработена е електропроводима боя чрез използване на течен силикат $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, запълнен с фини частици графит и добавка от NaOH . Суспензията може да се нанесе върху керамични, стъклени, хартиени, метални и други видове подложки.

- Доказано е, че с добавянето само на 0,3 мл 0,1M NaOH (проба В) се подобрява специфичната електропроводимост на покритията.

- Установи се, че с добавянето на допълнително графит в системата, повишава контактната зона между частиците и спомага за образуването на електропроводима матрица. Доказателство е проба С, където с прибавяне на допълнително 0,2 гр. графит специфичното съпротивление намалява.

- Установено е, че получената боя може да бъде използвана за създаване на електропроводимо покритие с добра адхезия и устойчивост, с цел подобряване електрическите и капацитетните характеристики на електротехнически и кондензаторни електроди.

4. Изводи относно получаване на диелектрик на база бариев титанат

- Синтезиран е диелектрик - прах от бариев титанат по

метода на твърдофазен синтез, чрез активиране с ултразвук и по модифицирания зол-гел метод на Печини.

- Твърдофазният синтез е проведен при сравнително ниски температури от порядъка на 900°C и 1100°C, като предварително прахообразните суровинни материали са активирани чрез въздействие с ултразвук в различна течна среда.

- Доказано е, че ултразвукът не само деагломерира праховете, но и ги активира в избраната течна среда - деминерализирана вода и етилов алкохол

- Извършеният РФА доказва, че още при температура на синтез от 900 °C основната синтезирана фаза е ВаTiO₃.

-Проведени са изследвания върху получаване на прах от ВаTiO₃, използвайки модифицирания зол-гел метод на Печини.

-Установено е, че този метод позволява получаването на сегнетоелектрици при съутаяване от разтвори на хлориди и органична киселина, с последващо сушене и изпичане при температури до 850°C.

- Направена е проба с добавка на 2% борна киселина, при което се получи финнозърнест бял прах от ВаTiO₃, легиран с бор. Борът стабилизира структурата на бариевия титанат и спомага за по пълното реагиране на изходните компоненти.

- Установено е, че по-фини по размер са праховете, получени по зол-гел метода, осигуряващи ни висока активна повърхност върху електрода на суперкондензатора. Върху размера на частиците по зол-гел метода, влияние оказва молната концентрация на разтвора на бариевите и титановите хлориди.

- Микроскопските снимки показват, че и по двата начина се получават финнодисперсни бариевотитанатни прахове, с ясно очертани домени.

5. Изводи, свързани с направени изследвания с експерименталната кондензаторна клетка.

- Конструирани са две кондензорни клетки – K1 и K2. От направените измервания се установи, че експерименталната клетка K1 притежава по-голям капацитет от експерименталната клетка K2. Вероятната причина е различието на електролитите.

- Получените стойности за специфичен капацитет на K1 ($2,71\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) и ($1,57\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) за K2, дават добри резултати, които изцяло могат да затвърдят идеята за работещ суперкондензатор, създаден на база на електродите, боята и бариевия титанат, разработени в настоящия дисертационен труд.

IV. НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Предложена е евтина и екологично чиста технология за получаване на графен, чрез комбинирано въздействие на електролиза и ултразвук.

2. Разработена е технология за нанасяне на покритие от графен върху метална алуминиева основа с помощта на генератор за високо напрежение. Експериментите с високоволтово, електродъгово нанасяне на графен върху полимерен субстрат, също показаха много добра перспектива за създаване на гъвкави електроди за суперкондензатори. Предложената технология може да се използва за подобряване на ефективността и капацитивните характеристики на кондензаторните електроди. На базата на това беше издаден патент с № 112894 / 18.03.2019 г.

3. Получена е иновативна електропроводима спойка, необходима за полагане и прикрепване на активните съставки върху повърхността на електродите. За направата ѝ се предлагат

евтини и безвредни материали, като същата има добри слепващи свойства и позволява да се изготвят бои и пасти с необходимите електропроводими свойства.

4. На базата на разработените иновативни покрития и използваните електролити е предложена конструкция и са изработени експериментални кондензаторни клетки, на които е определен специфичният им капацитет.

5. Разработен е софтуерен продукт за обработка на експерименталните данни получени от изследванията. Това ни дава възможност за оптимизиране на конструкцията на кондензаторните плочи.

ПУБЛИКАЦИИ И ПАТЕНТИ

1. D. Rusev, I. Markovska, P. Milusheva, Y. Hristov, M. Mitkova, **D. Georgiev**, High voltage deposition of graphene coating onto metal substrate to prepare supercapacitor electrodes, Journal of the Balkan Tribological Association, 2020, Vol. 26, No 3, p. 86–94 (**SCOPUS cited, Im. F. 0, 737, Q3**)

2. Irena Markovska, **Dimitar Georgiev**, Fila Yovkova, Obtaining of BaTiO₃ powder as dielectric material for capacitor's elements, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2021, book 1, p.161-166 (**SCOPUS cited, SJR 0.220**)

3. Irena Markovska, **Dimitar Georgiev**, Dimitar Rusev, Fila Yovkova, Obtaining of electrically conductive graphite paste from cheap and harmless materials for capacitor's electrode coatings, Journal of the Balkan Tribological Association, 2022 (**in press**), (**SCOPUS cited, Im. F. 0, 544, Q3**)

4. Fila Yovkova, Irena Markovska, **Dimitar Georgiev**, Dimitar Rusev, Magdalena Mitkova, Synthesis of highly porous dielectric

materials with rice husk as pore-former, Annual of Assen Zlatarov University, 2019, volume XLVIII, book 1, p. 27-31 (Open Access)

5. Fila Yovkova, Irena Markovska, Magdalena Mitkova, **Dimitar Georgiev**, Dimitar Rusev, Yancho Hristov, Synthesis of highly porous dielectric mullite ceramics with wood sawdust as pore-former, Proceedings of University of Ruse “Angel Kanchev”, vol. 58, book 10.1, 2019, p. 69 - 76. (Open Access)

6. Fila Yovkova, Irena Markovska, Dimitar Rusev, Dimitar Georgiev, Investigation of electrical characteristics of barium titanate (BaTiO₃), Proceedings of University of Ruse “Angel Kanchev”, vol. 59, book 10.1, 2020, p. 59-63 (Open Access)

7. **Димитър Георгиев**, Ирена Марковска, Димитър Русев, Възможност за получаване на електроди за суперкондензатори чрез използване на графеново покритие, Научна сесия за студенти, докторанти и млади научни работници „Природни и технически науки”, 2019, стр. 15.

8. **Димитър Георгиев**, Филя Йовкова, Получаване на електропроводим графенов филм за нанасяне върху електроди за суперкондензатори, Научна сесия за студенти, докторанти и млади научни работници „Природни и технически науки”, 2020, стр. 14.

ИЗДАДЕН ПАТЕНТ

1. Издаден Патент № 112894 / 18.03.2019 г. „Високо - волтова технология за получаване на графен и нанасянето му като повърхностно покритие върху метална подложка” с изобретатели Ирена Георгиева Марковска^o- Минова, Димитър Русев Русев, Янчо Христов, Магдалена Събева Миткова, Полина Илиева Милушева – Мандаджиева, Димитър Василев Георгиев, 2019 г.

УЧАСТИЕ В НАУЧНИ ПРОЕКТИ

Член на колектива на:

1. Национална научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (Е+)”, одобрена с решение на МС# 577 / 17.08.2018", ДО1-214/28.11.2018 г

2. НИХ 445/2020 „Изследвания върху синтеза на цирконови и гранатови пигменти, с оглед възможното им приложение в керамичното производство“, ръководител – гл.ас. д-р Фила Йовкова

3. НИХ 415/ 2018 г. Синтез, свойства и приложение на нови материали – графен и керамични пигменти, ръководител проф. И. Марковска