

Б.А. Лукіянець, Д.В. Матулка

## Квазі-2D кристали як електродний матеріал для високоефективних накопичувачів енергії

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна, [dariya.v.matulka@lpnu.ua](mailto:dariya.v.matulka@lpnu.ua)

Високе значення питомої поверхні в квазі-2D кристалах, з можливістю широкого варіювання їх властивостей під впливом зовнішніх факторів, дозволяє розглядати їх як електродні матеріали для суперконденсаторів. Запропоновано модель для опису характерних фізичних властивостей таких кристалів, зумовлених різними типами хімічних зв'язків у них. Отриманий електронний спектр має структуру (дискретні рівні) + (двовимірні зони) або (міні-зони) + (двовимірні зони). За допомогою вивчення густини енергії накопичення  $W$  в межах мікроскопічної моделі було виявлено значний зв'язок між геометричними, спектральними та статистичними властивостями квазі-2D кристалів. На відміну від існуючих моделей, запропонована модель показує, що за певних умов існують два або більше оптимальних розміри кристалів, де реалізується експериментально спостережуваний максимум енергії  $W$ . Модель та її якісні висновки слід розглядати як результат мікроскопічного підходу до вирішення цієї задачі.

**Ключові слова:** високоефективний накопичувач енергії, квазі-2D кристал, пористий матеріал, суперконденсатор, густина енергії.

Подано до редакції 26.06.2024; прийнято до друку 18.11.2024.

### Вступ

Створення накопичувачів енергії як високої ємності, так і великої потужності є однією з найважливіших сучасних науково-технічних проблем. Конденсатори та електрохімічні батареї є традиційними накопичувачами енергії. Однак, перші з них мають високу потужність, але низьку ємність. Інші мають малу потужність, але високу ємність. Створення суперконденсаторів (або ультраконденсаторів) є одним із способів подолання розриву між конденсаторами та батареями. Їх ефективність сильно залежить від характеристик електродів [1-5]. У сучасних суперконденсаторах більша частина енергії накопичується в подвійному електричному шарі на межі розділу між електродами та електролітом. Тому пошук електродних матеріалів з високою питомою поверхнею є дуже важливим.

Після відкриття графену в 2004 році стало очевидно, що цей двовимірний матеріал має унікальні фізичні властивості, включаючи високу міцність,

теплопровідність, рухливість і максимально можливу питому поверхню. Як наслідок цих властивостей, графен вважався одним із найкращих матеріалів для електродів суперконденсаторів. Однак, крім великої питомої поверхні, такі електроди потребують ще й високої провідності. Графен, як і його звичайні неорганічні аналоги, зазвичай є напівпровідником або діелектриком з низькою електронною провідністю. Тому використання графену як електродного матеріалу потребує додаткових досліджень [10]. У пошуках альтернативи графену відновився інтерес до квазі-2D (або шаруватих) кристалів. Ці кристали насправді тривимірні. Однак у деяких аспектах вони дуже схожі на двовимірні кристали. Хоча були проведені деякі дослідження щодо використання квазі-2D кристалів як електродів у суперконденсаторах і батареях [11-15], подібні дослідження все ще залишаються актуальними.

У природі існує багато квазі-2D кристалів з яскраво вираженими анізотропними властивостями. Найпоширенішими є графіт, ДПМ (дихалькогеніди перехідних металів  $MX_2$  де  $M$ : Mo, Ta, Ti, W, Nb, Sn,

Zr, Hf, V; X: S, Se, Te), сполуки  $A_3B_6$  (A: Ga, In; B: S, Se, Te) та інші. Представники таких родин показані, наприклад, на рис. 1. Незважаючи на деякі відмінності між квазі-2D кристалами, можна виявити важливу подібність, а саме те, що квазі-2D кристали можна представити як набір одноатомних площин (як у випадку графіту) або пакети одноатомних площин S-Mo-S (у випадку ДПМ) і Se-Ga-Ga-Se (у випадку  $A_3B_6$ ) з міцними, ковалентними або іонно-ковалентними міжатомними зв'язками в них. Однак міжплощинні або міжпакетні зв'язки реалізуються значно слабшими ван-дер-ваальсовими силами. Ця подібність дозволяє досліджувати квазі-2D кристали з однієї точки зору.

Різні типи зв'язків викликають виражену анізотропію у фізичних властивостях квазі-2D кристалів, особливо механічних властивостей [16,17]. Таким чином, аналіз модулів пружності в напрямку нормалі  $C_{33}$  пакетів і модулів пружності в площині шарів  $C_{11}$  і ступінь анізотропії  $C_{33}/C_{11}$  для графіту та деяких відомих шаруватих кристалів (GaS, GaSe, InSe) показує, що  $C_{11}$  значно більше (в 30 разів більше для графіту і в середньому в 3 рази більше для інших кристалів), ніж  $C_{33}$ .

Існує кілька способів істотно змінити фізико-хімічні властивості квазі-2D кристалів. Найпоширенішим з них є інтеркаляція. Це впровадження сторонніх атомів або органічних і неорганічних молекул у ван-дер-ваальсові вакансії ДПМ або  $A_3B_6$  [18,19].

Важливо звернути увагу на деякі аспекти цього явища:

1. Інтеркалати зазвичай потрапляють у кожен ван-дер-ваальсову щілину шаруватих кристалів. Однак так зване  $n$ -стадійне впорядкування ( $n > 1$ ) можливе (особливо в графіті). Це відбувається, коли інтеркалат заповнює кожен  $n$ -ну ван-дер-ваальсову щілину (див. [18]).
2. Залежно від природи інтеркаляту, він може суттєво модифікувати ван-дер-ваальсову щілину, оточуючи її [20]. Серед цих досліджень варто відзначити дуже важливу для нас роботу [21]. У ньому дослідження 50 ДПМ  $TaS_2$  і  $NbSe_2$  показали, що їх інтеркаляція органічними та неорганічними молекулами призводить до збільшення їх ван-дер-ваальсової щілини. Це збільшення залежить від природи інтеркалюючої

молекули. Наприклад, ван-дер-ваальсова щілина досягла 56 Å ( $TaS_2$  ван-дер-ваальсова щілина  $\sim 3$  Å) при 2H-  $TaS_2$  був інтеркальований октадециламіном.

Іншими активними факторами зміни ван-дер-ваальсової щілини є ультразвукова обробка та стиск [22 - 24]. Хоча механізм ультразвукової обробки не повністю зрозумілий, збільшення товщини шаруватого кристала по нормалі до шарів через збільшення ван-дер-ваальсових проміжків, спричинених ультразвуковою обробкою (а також інтеркаляцією), безсумнівно, є важливим фактором у зміні фізичних властивостей шаруватого кристала.

Квазі-2D кристали можна ідентифікувати як пористі матеріали. У таких кристалах роль пор відіграють суворо просторово впорядковані ван-дер-ваальсові щілини однакової ширини [25]. За характерними розмірами ван-дер-ваальсових проміжків у класифікації пористих кристалів шаруваті кристали належать до мезопористих матеріалів [26]. Таким чином, проблеми шаруватих кристалів тісно пов'язані з проблемами пористих кристалів.

Модифікація фізичних властивостей шаруватих кристалів або пористих структур шляхом інтеркаляції, стиснення або ультразвукової обробки дає змогу вирішити таку актуальну науково-технічну проблему таку, як створення високоемісних пристроїв накопичення електроенергії, зокрема на основі натрію та калію, на противагу літій-іонним накопичувачам енергії [18].

З цією метою ми пропонуємо модель, яка враховує характеристики квазі-2D кристала. Це дозволяє зробити якісні висновки щодо кожної з них.

## I. Квантова ємність

Густина енергії в електроді при прикладанні напруги  $U$  є важливою технічною характеристикою будь-якого електрода:

$$W(U) = \int_0^U VC(V)dV \quad (1)$$

Тут  $C$  є диференційною ємністю, яка визначається як похідна заряду відносно хімічного потенціалу [27], а саме:

$$C = \frac{dQ}{d\mu} \Rightarrow e \frac{d}{d\mu} \sum_a f(E_a) \quad (2)$$

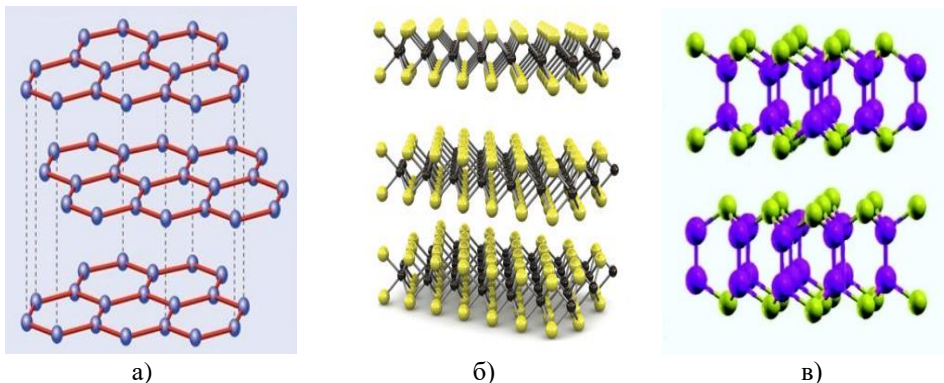


Рис. 1. Характерні представники родин квазі-2D кристалів: а) графіт, б)  $MoS_2$ , в)  $GaSe$ .

де  $f(E_a) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_a - e\mu + eV}{kT}\right) + 1}$  є розподіл Фермі-Дірака.

Усі квантові стани системи сумовуються в (2).

Це легко побачити: (1) можна альтернативно записати як

$$C = \frac{dQ}{dV} \Rightarrow -e \frac{dQ}{d\mu}$$

Крім електростатичної (або класичної) ємності  $C_{el}$  пов'язаної з подвійним електричним шаром, квантова ємність  $C_q$  електрода є ще одним важливим фактором накопичення заряду. Зазвичай  $C_q \gg C_{el}$  і при послідовному їх з'єднанні і отримуємо  $C \approx C_{el}$ . Проте з появою нанооб'єктів виникає протилежна ситуація [28, 29].

Оскільки  $C_q$  є ключовим фактором у визначенні загальної ємності та механізму зберігання в 2D-матеріалах, її дослідження особливо інтенсивні останнім часом [15, 30].

## II. Модель квазі-2D кристала

Розглянемо квазі-2D кристал з ортогональною симетрією, що описується одноелектронним потенціалом

$$V(\vec{r}) = V(x, y) + V(z) \quad (3)$$

де  $V(x, y)$  – потенціал електрона в площині XOY пакетів, закон його дисперсії можна описати параболічною залежністю:

$$E(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m},$$

де  $\vec{k}_{II} = (k_x, k_y)$  – квазіімпульс у площині пакетів, а  $m = m_x^*, m_y^*$  – ефективні маси вздовж відповідних осей.

$$C_q = a \frac{d}{d\mu} \sum_{n\vec{k}_{II}} \frac{1}{\exp\left(\frac{E(n\vec{k}_{II}) - e\mu + eV}{kT}\right) + 1} \Rightarrow \frac{e^2}{4kT} \sum_{n\vec{k}_{II}} c \hbar^{-2} \left( \frac{E(n\vec{k}_{II}) - e\mu + eV}{2kT} \right) \quad (5)$$

Розрахована квантова ємність  $C_q(\mu)$  показує гострий пік на малому з подальшим загасанням коливань у міру заповнення зони (зростання хімічного потенціалу явно пов'язане зі збільшенням ширини

$V(z)$  ми вибираємо як потенціал Кроніга-Пенні, показаний на рисунку 2, який описує поведінку електрона вздовж нормалі до шарів. Цей потенціал дозволяє добре якісно моделювати ступінь анізотропії вздовж OZ шляхом вибору значення  $V_0$ . Таким чином, коли потенціал нескінченний, закон дисперсії має вигляд

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z a^2} n^2 \quad (n=1, 2, 3\dots)$$

де  $m_z$  – маса електрона вздовж OZ.

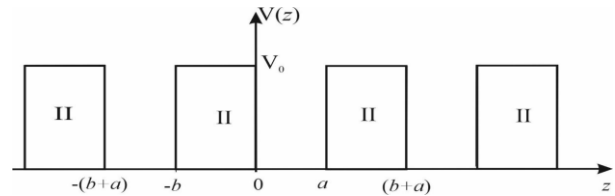


Рис. 2.  $V(z)$  – потенціал Кроніга-Пенні ( $a$  – відстань між бар'єрами,  $b$  – товщина бар'єру і  $V_0$  це його висота).

Тому загальний закон дисперсії такий

$$E(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m}, \quad (4)$$

У випадку переходу до бар'єрів, що оточують отвори скінченної висоти і ширини  $b$ , електрон колективізується шляхом тунелювання між порами. Це призводить до утворення міні-зон замість дискретних станів, значення яких тим більше, чим більше тунелювання. Найнижчі міні-зони матимуть найменше розмиття. У будь-якому випадку міні-зони також будуть дискретними. Як показав подальший аналіз задачі при більш високих температурах, це не змінює якісних висновків, представлених нижче. Цей факт дозволив нам обмежити аналіз густини енергії нескінченним бар'єрним потенціалом.

Враховуючи (2), (4),

ван-дер-ваальсової щілини  $a$ ) Аналогічна ситуація виникає при наявності міні-зон [31].

Вираз для густини енергії із урахуванням формул (1) і (5) після інтегрування по  $V$  [32], має вигляд:

$$W(U) = \pi kT \sum_m \int_0^{\frac{2\pi^2}{a^2}} dk_{II}^2 \left( (A_2 - A_1) t h A_2 + \ln \frac{c h A_1}{c h A_2} \right) \quad (6)$$

де  $A_1 = \left( \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m a^2} - e\mu + eU \right) / 2kT$ ,

$A_2 = A_1 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\sqrt{2\pi}}{a_{II}} \right)^2 / 2kT$ , (6) отримуємо шляхом припущення, що дисперсія в площині шарів

параболічна по всій зоні Бріллоена, і заміни підсумовування по  $(k_x, k_y)$  шляхом інтеграції над  $(k_{II}, \varphi)$  в полярній системі координат з  $k_{II} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ .

### III. Результати та їх обговорення

Використовуючи (6), розраховано залежність густини енергії від прикладеної напруги  $U$  і розмір ван-дер-ваальсової щілини  $a$  при різних значеннях хімічного потенціалу  $\mu$  ( $\mu = 1$  В і  $\mu = 2$  В). (Інші використовувані параметри:  $a_{II} = 0,7$  нм,  $T = 50$  К,  $m = m_e$ ). Області  $W(U, a)$  на рисунку 3 показано їх

значну залежність від заповнення зони.

На рис. 4 показано дві залежності  $W(U, a)$  із відстанями між площинами  $a = 0,7$  нм і  $a = 0,8$  нм при різних значеннях хімічного потенціалу. На деяких з них криві перетинаються в одній, двох або трьох точках  $\tilde{U}_i$ , яку можна отримати, розв'язавши систему рівнянь

$$\left\{ \begin{aligned} \sum_{m=0}^{\frac{2\pi^2}{a_{II}^2}} \int dk_{II}^2 \left( (A_2 - A_{11}) \tanh A_2 + \ln \frac{\cosh A_{11}}{\cosh A_2} \right) &= \sum_{m=0}^{\frac{2\pi^2}{a_{II}^2}} \int dk_{II}^2 \left( (A_2 - A_{12}) \tanh A_2 + \ln \frac{\cosh A_{12}}{\cosh A_2} \right) \\ \sum_{n=0}^{\frac{2\pi^2}{a_{II}^2}} \int dk_{II}^2 \left( (A_2 - A_{11}) \tanh A_2 + \ln \frac{\cosh A_{11}}{\cosh A_2} \right) &= \sum_{n=0}^{\frac{2\pi^2}{a_{II}^2}} \int dk_{II}^2 \left( (A_2 - A_{1extr}) \tanh A_2 + \ln \frac{\cosh A_{1extr}}{\cosh A_2} \right) \end{aligned} \right.$$

$$\text{де } A_{11} = \left( \frac{\hbar^2 k_{II}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} - e\mu + e\tilde{U} \right) / 2kT,$$

$$A_{12} = A_{11} + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\sqrt{2}\pi}{a_{II}} \right)^2 / 2kT,$$

$$A_{1aextr} = \frac{\hbar^2 k_{II}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a_{extr}^2} n^2 - e\mu + e\tilde{U}$$

Максимум  $W(U, a)$  реалізується в таких точках. Таким чином, чим більша область зміни в  $W(U, a)$ , тим більше може бути таких максимумів.

Порівняємо наші висновки з висновками, отриманими в дослідженнях інших авторів. Останнім часом багато уваги приділено аномальній поведінці

ємності як функції розміру пор у пористих кристалах. Однак чіткого розуміння такої поведінки досі немає [33,34].

У роботі [35] за допомогою молекулярно-динамічного моделювання досліджено залежність ємності  $C$  від  $d$  розміру пор електродного матеріалу суперконденсатора, що складаються з щільних мікропор розміром  $d$   $C = 0,67 \dots 1,8$  нм в іонній рідині при кімнатній температурі. Спостерігалось існування двох піків, і зі зменшенням розміру пор ємність мікропор аномально зростає, що добре узгоджується з експериментальними даними. Поява другого піку в діапазоні від 1,0 до 1,8 нм є новою, до кінця не

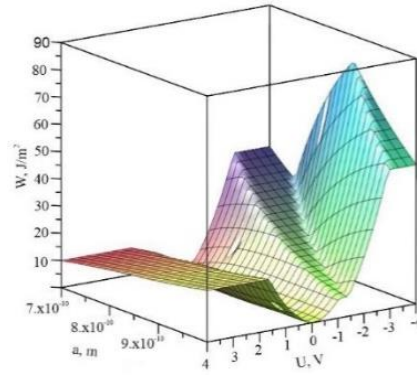
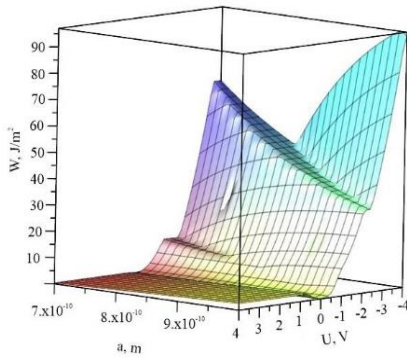


Рис. 3. Залежність густини енергії  $W$  від прикладеної напруги  $U$  і ширини ван-дер-ваальсової щілини  $a$  при різних хімічних потенціалах  $\mu$ :  $\mu = 1$  В (ліворуч) і  $\mu = 2$  В (праворуч)

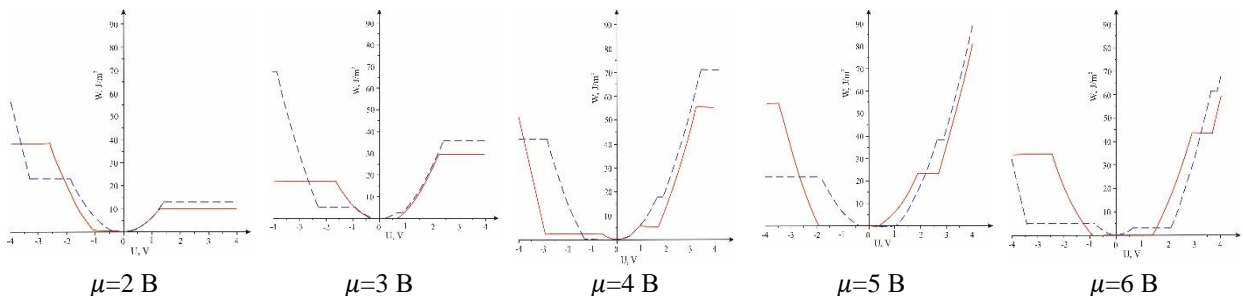


Рис. 4. Поперечні перерізи  $W(U, a)$  в площинах  $a = 0,7$  нм (суцільна крива) і  $a = 0,8$  нм (штрихова крива) при різних значеннях хімічного потенціалу  $\mu$ .

вивченою особливістю кривої  $C(d)$ . Автори пов'язують це з інтерференцією сусідніх подвійних електричних шарів. Такі перешкоди не тільки пояснюють аномальний характер кривої  $C(d)$  але, на думку авторів, дозволяє передбачити немонотонну поведінку розпаду вищезгаданих 1,8 нм. Подібний аномальний ріст в  $C(d)$  було отримано в атомістичному моделюванні [34]. Автори пов'язали пояснення такої реальної, але фізично незрозумілої поведінки з критичною роллю «сольватації іонів» у контролі ємності пор і важливістю вибору пар аніон/катіон.

Дослідження властивостей нанопористого кристала як електродного матеріалу в залежності від поперечного перерізу пор були проведені [36]. У рамках подвійного електричного шару авторами проведено Монте-Карло моделювання залежності нескінченної одиночної пори. Вони використовують відповідний вираз для залежності заряду  $Q$  від прикладеної напруги  $U$ . Наявність у цьому виразі 4 параметрів дозволила спростити технічну сторону розрахунків. Тому теорія є феноменологічною. Теоретичне дослідження виявило єдиний аномальний пік питомої диференціальної ємності в області вузьких пор, а існування «оптимального» розміру пор, що забезпечує максимальну густину енергії, було встановлено за допомогою аналізу  $Q(U)$ . Іншими словами, причини зміни густини енергії глибші, ніж ті, що пов'язані з геометричними змінами кристала, його активної поверхні.

Запропонована нами мікроскопічна модель підтверджує не лише існування такої оптимальної пори, але й, за певних умов, існування кількох таких пор. Цей висновок підтверджено [36] для даного типу пор. Висновки, отримані в нашій роботі, є результатом дискретності закону дисперсії, який справедливий для будь-якого квазі-2D кристала. Їх можна розглядати як альтернативне або супутнє пояснення аномальної поведінки диференціальної ємності зі зміною розміру пор і існуванням більш ніж однієї пори

«оптимального» розміру, запропонованого вище.

## Висновки

Робота являє собою теоретичне дослідження квазідвовимірних кристалів з точки зору їх застосування в якості електродних матеріалів для висоефективних накопичувачів енергії – суперконденсаторів. У центрі уваги запропонованої теоретичної моделі – існування в 2D-кристалах різко відмінних взаємодій у різних кристалографічних напрямках, що є причиною їхньої різко анізотропної будови, зокрема механічних властивостей. Важливою передумовою для такого застосування є можливість модифікації їх властивостей у широких межах зовнішніми факторами - інтеркаляцією, тиском, дією ультразвуку.

Мікроскопічна теорія виявила глибокий зв'язок між геометрією, спектральними та статистичними характеристиками квазі-2D кристалів. Зокрема, при певному співвідношенні між ними теорія:

- допускає наявність експериментально встановленого різкого максимуму густини енергії при малій ширині ван-дер-ваальсової щілини. У роботах інших авторів висловлюються лише припущення про причини цього максимуму;

- вказує на існування більш ніж двох «оптимальних» розмірів ван-дер-ваальсової щілини – розмірів, при яких досягається максимальна густини енергії. Пошук таких максимумів залишається предметом теоретичних досліджень інших авторів з використанням інших припущень.

**Лукіянець Б.А.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства.

**Матулка Д.В.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства.

- [1] Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano, *Nat. Nanotechnol., Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*, 7, 699 (2012); <https://doi.org/10.1038/nano.2012.193>.
- [2] J. Tian, R. Tice, V. Fei, X. Tran, L. Yan., H. Yang, Wang, *Nano Today, Low-symmetry two-dimensional materials for electronic and photonic applications*, 11(6), 763 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.10.003>.
- [3] M.B. Wazir, M. Daud, N. Ullah, A. Hai, A. Muhammad, M. Younas, M. Rezakazemi, *Synergistic properties of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) with electro-active materials for high-performance supercapacitors*, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44(33), 17470 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.265>.
- [4] P. Forouzandeh, S.C. Pillai, *Two-dimensional (2D) electrode materials for supercapacitors*, *Materials Today: Proceedings*. 41(3), 498 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.233>.
- [5] Y. Dong, C. Yan, H. Zhao, Y. Lei, *Recent Advances in 2D heterostructures as advanced electrode materials for potassium-ion batteries*, *Small Struct.* 3, 2100221 (2022); <https://doi.org/10.1002/sstr.202100221>.
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, *Science*, 306(5696), 666 (2004); <https://doi.org/10.1126/science.11028967>.
- [7] A.D. Ghuge, A.R. Shirole, V.J. Kadam, *Graphene: A Comprehensive Review. Current drug targets*, 18(6), 724 (2017); <https://doi.org/10.2174/1389450117666160709023425>.
- [8] S.K. Tiwari, S. Sahoo, N. Wang, A. Huczko, *Graphene research and their outputs: status and prospect*, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(1), 10 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>.
- [9] B. Fang, D. Chang, Z. Xu, C. Gao, *A Review on Graphene fibers: expectations, advances, and prospects*. *Advanced Materials*, 32(5), e1902664, (2020); <https://doi.org/10.1002/adma.201902664>.

- [10] A.G. Olabi, M.A. Abdelkareem, T. Wilberforce, E. T. Sayed, *Application of graphene in energy storage device – A review*. *Renewable and sustainable energy reviews*. 135, 110026 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026>.
- [11] M. Sharma, M. Talukdar, P. Deb, *High connectivity hierarchical porous network of polyurethane engineered by nanoflakes for proficient oil recovery*, *Applied Surface Science*, 601, 154210, (2022); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154210>.
- [12] M. Talukdar, S. K. Behera, S. Jana, P. Samal, P. Deb, *Band alignment at heterointerface with rapid charge transfer supporting excellent photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight*. *Adv. Mater. Interfaces* 6, 2101943 (2022); <https://doi.org/10.1002/admi.202101943>.
- [13] S. Mohanty, P. Deb, *Nontrivial band topology coupled thermoelectrics in  $VSe_2/MoSe_2$  van der Waals magnetic Weyl semimetal*, *J. Phys.: Condens. Matter* 34 (33), 335801 (2022); <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac7628>.
- [14] M.Bora, S. Behera, P.Samal, P. Deb, *Magnetic proximity induced valley-contrasting quantum anomalous Hall effect in a graphene -  $CrBr_3$  van der Waals heterostructure*, *Physical Review B*. 105, 235422 (2022); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.235422>.
- [15] S. Ghosh, S.K. Behera, A. Mishra, C.S. Casari, K.K. Ostrikov, *Quantum capacitance of two-dimensional-material-based supercapacitor electrodes*, *Energy&Fuels*. 37(23), 17836 (2023); <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c02714>.
- [16] W.B. Gauster, I.J. Fritz, *Pressure and temperature dependences of the elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite*, *Journal of Applied Physics*, 45(8), 3309 (1974); <https://doi.org/10.1063/1.1663777>.
- [17] A. Nadir, *Elastic properties of layered crystals*, *Physics of the Solid State*, 48 (4), 663 (2006); <https://doi.org/10.1134/S1063783406040081>.
- [18] S.A. Safran, *Stage Ordering in intercalation compounds*. In: *Solid State Physics* (ed.by H.Ehrenreich, D.Turnbull) 40, (Academic Press, 1987).
- [19] Y. Jung, Y. Zhou, J.J. Cha, *ChemInform Abstract: Intercalation in two-dimensional transition metal chalcogenides*, *ChemInform*, 47(26), 452 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5QI00242G>.
- [20] W.A. Little, *Possibility of synthesizing an organic superconductor*, *Phys. Rev.* 134 (6A), A1416, (1964); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1416>.
- [21] F.R. Gamble, J.H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F.J. Disalvo, T.H. Geballe, *Intercalation complexes of Lewis bases and layered sulfides: a large class of new superconductors*, *Science*, 174 (4008), 493 (1971); <https://doi.org/10.1126/science.174.4008.493>.
- [22] O.V. Balaban, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, B.I. Rachiy, R.P. Lisovskiy, *Size effects at ultrasonic treatment of nanoporous Carbon and improved characteristics of supercapacitors on its base*, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 12 (2), 225 (2014).
- [23] A.Segura, *Layered Indium Selenide under high pressure: A Review*, *Crystals*. 8(5), 206 (2018); <https://doi.org/10.3390/cryst8050206>.
- [24] V. Ptashnyk, I. Bordun, M. Malovanyy, P. Chabecki, T. Pieshkov, *The change of structural parameters of nanoporous activated carbons under the influence of ultrasonic radiation*. *Applied Nanoscience*. 10, 4891 (2020); <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01393-z>.
- [25] B. A. Lukiyants, D.V. Matulka, *Layered Crystals as Porous Materials: The effect of ultrasonic treatment*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 13(1) (2021); [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(1\).01019](https://doi.org/10.21272/jnep.13(1).01019).
- [26] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders. Surface Area. Pore Size and Density* (The Netherlands: Kluwer, 2004).
- [27] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization* (3rd ed.). (John Wiley and Sons. 2006).
- [28] [S. Luryi, *Quantum capacitance devices*, *Appl. Phys. Lett.* 52, 501 (1988); <https://doi.org/10.1063/1.99649>.
- [29] N. Kumar, *A calculable quantum capacitance*. *Current Science*, 68, 945 (1995).
- [30] J. Lin, Y. Yuan, M. Wang, X. Yang, G. Yang, *Theoretical Studies on the Quantum Capacitance of Two-Dimensional Electrode Materials for Supercapacitors*. *Nanomaterials*. 13(13), 1932 (2023); <https://doi.org/10.3390/nano13131932>.
- [31] B. Lukiyants, D. Matulka, *Quantum capacity of quasi-2D crystals*, *Int. J. Modern Phys. B*, 38 No. 2450290 (2024); <https://doi.org/10.1142/S0217979224502904>.
- [32] A. Jeffrey, H.H. Dai, *Handbook of mathematical formulas and integrals*, fourth ed., (Elsevier, London 2008).
- [33] D.E. Jiang, Z. Jin, J. Wu, *Oscillation of capacitance inside nanopores*, *Nano Letters*, 11, 5373 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl202952d>.
- [34] P.Wu, J.Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, R. Qiao, *Complex capacitance scaling in ionic liquids-filled nanopores*, *ACS Nano*, 5 (11), 9044 (2011); <https://doi.org/10.1021/nn203260w>.
- [35] G. Feng, P. Cummings, *Supercapacitor capacitance exhibits oscillatory behavior as a function of nanopore size*, *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2(22), 2859 (2011); <https://doi.org/10.1021/jz201312e>.
- [36] S. Kondrat, C.R. Perez, V. Presser, Y. Gogotsi, A. A. Kornysheva, *Effect of pore size and its dispersity on the energy storage in nanoporous supercapacitors*, *Energy Environ. Sci.*, 4, 6474 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2EE03092F>.

B.A. Lukiyanets, D.V. Matulka

## **Quasi-2D crystals as an electrode material for high energy storage devices**

*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, [dariya.v.matulka@lpnu.ua](mailto:dariya.v.matulka@lpnu.ua)*

The high value of the specific surface area in quasi-2D crystals, with the possibility of a large variation of their properties due to external factors, allows us to consider them as electrode materials for supercapacitors. In order to describe the specific physical properties of such crystals due to the different types of chemical bonds in them, a model is proposed. The electronic spectrum obtained has the structure (discrete levels) + (two-dimensional bands) or (mini-bands) + (two-dimensional bands). A significant relationship between the geometrical, spectral and statistical properties of the quasi-2D crystals has been found by studying the energy density of the accumulation  $W$  within the microscopic model. Contrary to existing models, the proposed model shows that under certain conditions there are two or more optimal crystal sizes where the experimentally observed maximum the energy density  $W$  is realised. The model and its qualitative conclusions should be considered as the result of a microscopic approach to the problem.

**Keywords:** high-energy storage, quasi-2D crystal, porous material, supercapacitor, energy density.