

УДК 538.971

Б.І. Рачій, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, О.В. Морушко, Л.С. Яблонь

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО НАНОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЮ

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

*На підставі комплексних досліджень нанопористого вуглецевого матеріалу встановлені оптимальні умови його отримання й термічної модифікації, за яких даний матеріал забезпечує високі питомі ємнісні характеристики електрохімічних конденсаторів.*

*Досліджено енергетику й кінетику електрохімічних процесів на межі розділу нанопористий вуглець/електроліт, встановлено вплив морфології та стану розвинутої поверхні на формування подвійного електричного шару та його властивості. Показано, що термічна обробка пористого вуглецю на основі рослинної сировини збільшує питому поверхню на 20–40 %, об'єм мікропор – до 0,3 см<sup>3</sup>/г і, відповідно, призводить до збільшення питомої ємності електрохімічних конденсаторів на 20–30 %.*

**Ключові слова:** активований вуглецевий матеріал, подвійний електричний шар, електроліт, питома ємність, внутрішній опір, електрохімічний конденсатор.

### Вступ

Енергетика й кінетика електродних процесів на межі розділу електрод/електроліт є визначальними для роботи пристроїв, що працюють за принципом заряду/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Їх оцінка здійснюється, головним чином, за величиною густини струму через активну площу електрода та ємнісною поведінкою ПЕШ як функції електродного потенціалу.

Однією з головних особливостей кінетики електродних процесів в електрохімічних конденсаторах (ЕК) є їх відмінність від кінетики хімічних реакцій у гальванічних елементах та характеру залежності від потенціалу електрода, коли необхідно враховувати адсорбційну поведінку іонів у ПЕШ та локальний розподіл потенціалу в області Гельмгольца. Для зведення до мінімуму впливу фарадеївських процесів у пристроях зберігання електричної енергії на процес накопичення заряду (ідеально поляризований електрод), коли струм використовується лише для зарядки ПЕШ, необхідно в процесі отримання й модифікації матеріалу електрода добиватись такого стану його поверхні, який би не приводив до редокс-реакцій на границі розділу електрод/електроліт. Таким матеріалом є найчастіше високопористий вуглець, який, будучи дешевим і доступним, у той же час є хімічно стійким до більшості електролітів. Ці та ряд інших переваг (висока провідність, велика питома поверхня) є причиною значного наукового й практичного інтересу до нанопористого вуглецю як електродного матеріалу для електрохімічних конденсаторів та літійових джерел електричної енергії. У зв'язку із цим актуальним є дослідження впливу умов отримання та модифікації пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) на стан і структуру розвинутої поверхні, а, відповідно, і на ефективне розмежування зарядів у ПЕШ та кінетику електродних процесів на межі розділу нанопористий вуглець/електроліт.

Наразі не існує адекватної реальним процесам моделі, яка б урахувала поведінку іонів й електронів у процесі заряду/розряду ПЕШ, а наявні теорії далеко не завжди узгоджуються з експериментальними даними для широкого діапазону концентрацій іонів в електроліті та електронних станів на активній поверхні вуглецевого матеріалу. Тому з'ясування впливу умов отримання (температура карбонізації та термічної модифікації) ПВМ на характер електродних процесів у ПЕШ, утвореному на межі вуглець/електроліт, установлення закономірностей поведінки системи зарядів в околі ПЕШ є важливою науковою й практичною проблемою, на вирішення якої спрямована ця робота.

У роботі представлено результати впливу термічної модифікації на структурні зміни нанопористих вуглецевих матеріалів [1]. Досліджуваний ПВМ отримувався в декілька етапів, які полягали в карбонізації вихідної сировини, хімічній відмивці від мінеральних домішок та золи в концентрованій соляній кислоті, промивці в дистильованій воді до нейтрального рН, відмивці в 30 % азотній кислоті та промивці в дистильованій воді до нейтрального рН. Промитий таким чином активований вуглець висушували та проводили термічну обробку для

розкриття внутрішньої пористості й утворення нових пор. Експериментально встановлено, що питомі енергетичні параметри ЕК, виготовлених на основі активованих вуглецевих матеріалів, значно залежать від температури та часу тривалості температурної обробки. Зокрема встановлено, що максимальна питома ємність електрохімічних конденсаторів досягається при використанні карбонізованого вуглецю, отриманого за температури 1173 К, який піддавався термічній модифікації за температури 673 К. Тому для наступних досліджень вибирали вуглецевий матеріал, який піддавали термічній модифікації впродовж 90 хв – ПВМ1, 120 хв – ПВМ2, 150 хв – ПВМ3, 180 хв – ПВМ4, ВКМ – вуглецевий карбонізований матеріал.

У табл. 1 наведено структурно-адсорбційні характеристики нанопористих вуглецевих матеріалів залежно від тривалості термічної обробки за температури 673 К.

Таблиця 1

**Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ**

Зразок	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Площа мікропор, см <sup>2</sup> /г	Загальний об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	Об'єм мікропор, см <sup>3</sup> /г
ВКМ	318	265	0,168	0,103
ПВМ1	681	616	0,332	0,247
ПВМ2	696	619	0,351	0,252
ПВМ3	725	655	0,362	0,266
ПВМ4	799	722	0,418	0,297

Обрахунок ізотерм адсорбції (рис. 1, а) дав змогу отримати розподіл пор за радіусами для кожного зразка (рис. 1, б). Аналіз розподілу пор за розмірами свідчить, що за збільшення часу термічної обробки до 180 хв за  $T = 673$  К зростає кількість нанопор із радіусом 1,5–2,5 нм. Отже, зміна часу термічної модифікації дає можливість контролювати структурно-адсорбційні параметри вуглецевих матеріалів.

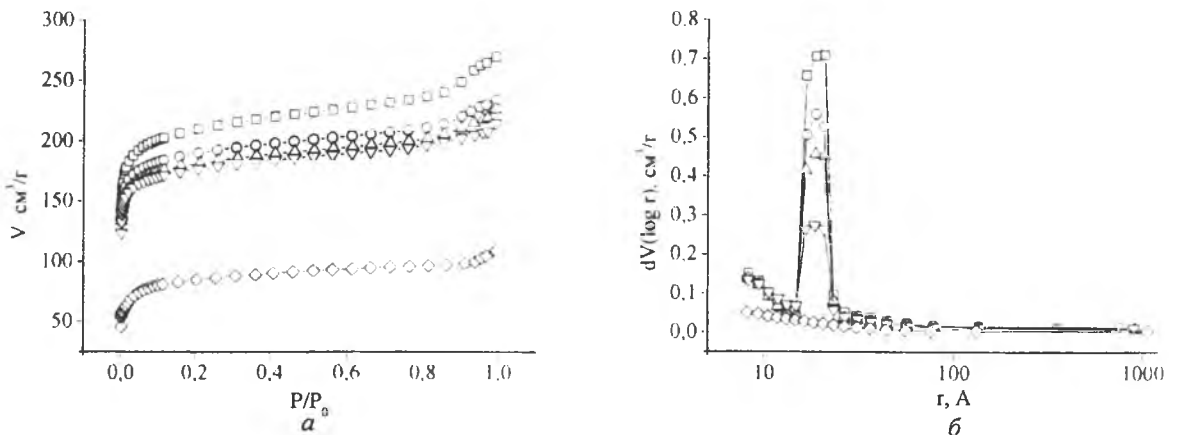


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту вуглецевих зразків (а) та криві розподілу пор за радіусами вуглецевих зразків (б): ВКМ —◇—, ПВМ1 —▽—, ПВМ2 —△—, ПВМ3 —○—, ПВМ4 —□—

Методами диференціально термічного аналізу (ДТА) і термогравіметрії (ТГ) доведено, що максимальне зменшення маси вихідної сировини відбувається в інтервалі 500–650 К. У даному інтервалі (рис. 2, а, крива 3) спостерігаються два екзотермічні максимуми, пов'язані з процесами розкладання вихідної сировини та утворення смолистих речовин, метилового спирту і вуглеводнів при зменшенні маси зразка на 50 %. Проте виділення теплоти відбувається до температури 850 К (рис. 2, а, крива 2). Таке явище пояснюється утворенням функціональних груп за участю кисню (ОН, СООН), при якому відбувається виділення теплоти. В інтервалі температур 850–870 К починають інтенсивно формуватись первинні пори, що супроводжується поглинанням теплоти (ендотермічний процес на рис. 2, а, крива 2). При подальшому нагріванні змін на кривій ДТГ не фіксується.

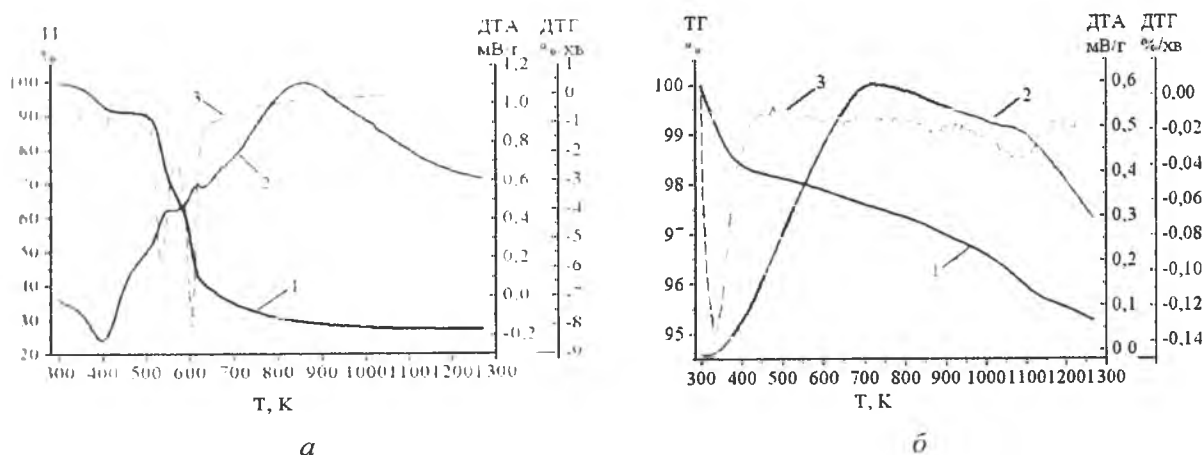


Рис. 2. Криві 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ для вихідної сировини рослинного походження (а) та для карбонізованого вуглецю ВКМ (б)

Для обох зразків перший ендотермічний мінімум на кривій ДТА спостерігається в області температур 320–400 К (рис. 2, а, б, крива 2) і пов'язаний із виділенням сорбованої води, яка міститься у вказаних матеріалах. Крива ДТГ (рис. 2, а, б, крива 3) підтверджує втрату маси до 5 % в даному інтервалі температур. В інтервалі 400–700 К для зразка ВКМ термічні ефекти не виявляються. Утрата маси на 1,5 % (рис. 2, б, крива 1) зумовлена виділенням сорбованих газів, у результаті чого утворюються мікропори нерегулярної будови. Цей період активації характеризується переважно розкриттям замкнених пор та збільшенням питомого об'єму пор. Температурна ділянка 700–1300 К (рис. 2, б) характеризується поглинанням енергії й частковим або повним вигоранням окремих вуглецевих частинок. Мінімуми на кривій ДТГ (рис. 2, б, крива 3), ймовірно, пов'язані з процесами розкладання та структурними змінами вуглецевих частинок. У даному інтервалі відбувається розкладання поверхневих функціональних груп – COOH з їх виділенням, відновлення сірки, яка присутня у вихідній сировині, а також структурні перетворення вуглецю з утворенням подвійних зв'язків.

Установлено закономірності структурних змін, зумовлених температурною модифікацією на основі електронно-мікроскопічних досліджень та аналізу кривих МКРР [2].

На кривих МКРР (рис. 3) для ВКМ і ПВМ4 спостерігаються дві лінійні ділянки. Аналіз даних указує на те, що вуглецеві матеріали на першому, найнижчому структурному рівні, характеризуються наявністю масових фракталів із радіусом обертання 5,4 нм та 6,5 нм відповідно й фрактальною розмірністю 2,2 і 1,25. Це відповідає наявності в матеріалі первинних частинок із середнім значенням діаметра 12,5 нм і 13,9 нм (табл. 2).

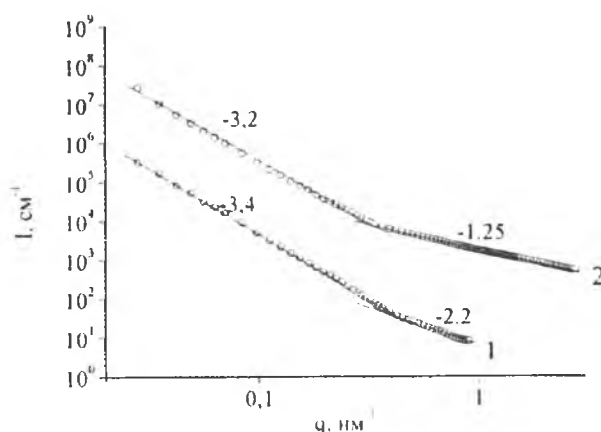


Рис. 3. Криві МКРР у подвійних логарифмічних координатах для ВКМ (1), ПВМ4 (2)

Значення нахилу наступної лінійної ділянки свідчить про агрегатизацію первинних частинок у поверхнево-фрактальні агрегати із фрактальною розмірністю 2,6 і 2,8 відповідно. Розміри останніх перевищують розміри зони інформації рентгенівської камери (більше 500 нм).

Таблиця 2

Структурні параметри, отримані підгонкою уніфікованими функціями кривих МКРР досліджуваних матеріалів

Зразок	Рівень фрактальної агрегації	Тип фрактальної агрегації	s	D	d <sub>n</sub> , нм
ВКМ	1	M	2,2	2,2	12,5
	2	S	3,4	2,6	> 500
ПВМ4	1	M	1,25	1,25	13,9
	2	S	3,2	2,8	> 500

Тип фрактальної агрегації: M – масовий фрактал; S – поверхневий фрактал; s – нахил прямолінійної ділянки кривої МКРР у подвійних логарифмічних координатах; D – значення фрактальної розмірності

Після карбонізації вихідної сировини вигорання органічних залишок призводить до утворення первинних нанопор, які характеризуються фрактальною розвиненою поверхнею [3]. Під час проведення термічної модифікації у вихідному вуглецевому матеріалі утворюються масово-фрактальні агрегати (розгалужені утворення), що складаються з нанопор, пов'язаних між собою. Термічна модифікація істотно не змінює встановленої структури вихідного матеріалу, проте призводить до збільшення розмірів первинних частинок, тобто до збільшення пористості.

Поверхня вуглецевих частинок (рис. 4) містить мікротріщини та круглі або овальні транспортні пори з розмірами ~0,4–4 мкм. Спостерігаються білі включення, основним джерелом яких є Fe (у середньому 1,6 ат. %), кисень і залишки вигорілої золи. Ці включення (табл. 3) містять велику кількість кисню. Крім того, спостерігається наявність Na, Mg, Si, K, Ca, що зумовлено органічним походженням ВКМ. Проте більша частина поверхні містить до 92 % вуглецю з незначним умістом кисню, а також домішок Na і K.

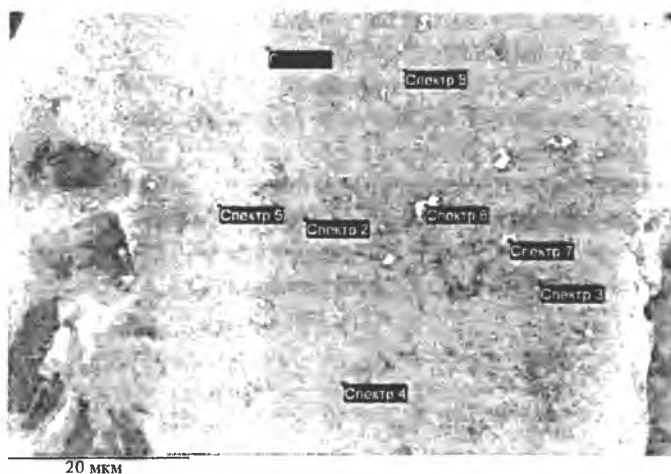


Рис. 4. Мікроструктура поверхні зразка ВКМ та ділянки, з яких одержані результати мікроаналізу

У вихідному ВКМ каркасної структури не спостерігалось, поверхня закрита й має тільки окремі виходи мікропор. Можна припустити, що утворення такого поверхневого шару відбувається в процесі отримання матеріалу внаслідок вигорання органіки та міграції решти органіки по порах із зерен на поверхню під дією тиску пари. Проведення температурної модифікації при оптимальних режимах призводить до формування каркасної структури.

З рис. 5 та 6 видно, що після хімічної обробки й температурної модифікації поверхня ВКМ очищається від органічних залишок, що призводить до збільшення пористості та утворення мікропор 2–3 нм [4; 5]. Можна припустити, що утворення такої структури відбувається в процесі нуклеації та термічного стиснення частинок, при цьому відбувається злиття двох або декількох пор в одну, а частина мікропор за рахунок зростання переходить у мезопори, змінюючи поверхню й об'єм пор. Наявність каркасної структури свідчить, що існує зв'язок між

розмірами мікропор на поверхні й усередині структури вуглецевого матеріалу. При розгляді внутрішньої поверхні вуглецевих частинок видно, що вони пронизані конусоподібними нанорозмірними порами, середні розміри основи яких становлять 40–60 нм (рис. 5). З отриманих даних можна зробити висновок, що ПВМ4 володіє багаторівневою фрактальною структурою й робоча активна поверхня розвинена всередині частинок вуглецю.

Таблиця 3

**Точковий кількісний аналіз поверхні ВКМ**

Спектр	С ат. %	О ат. %	Na ат. %	Mg ат. %	Si ат. %	K ат. %	Ca ат. %	Fe ат. %
Спектр 1	92,8	6,8	0,1	-	-	0,2	0,1	-
Спектр 2	91,9	7,4	0,2	-	-	0,3	0,1	-
Спектр 3	89,8	9,6	0,2	-	-	0,2	0,1	-
Спектр 4	93,4	6,3	0,1	-	-	0,2	0,0	-
Спектр 5	85,4	12,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	1,6
Спектр 6	78,3	18,6	0,3	0,1	0,1	0,4	0,1	2,1
Спектр 7	81,4	16,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	1,3
Спектр 8	85,4	12,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	1,6

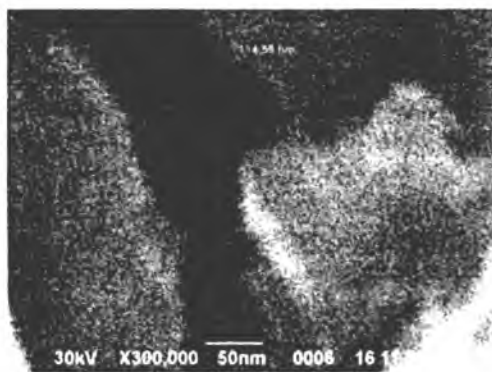
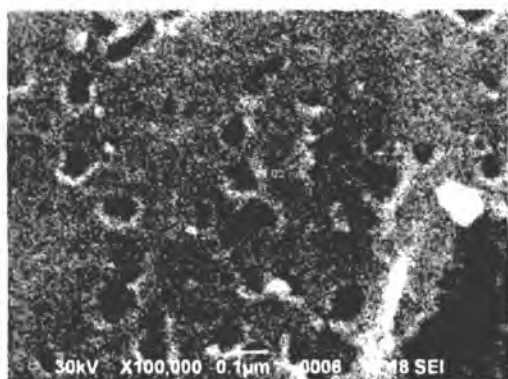


Рис. 5. Мікроструктура поверхні зразка ПВМ4

У модифікованому зразку ПВМ4 спостерігається (рис. 6, табл. 4) зменшення поверхневого кисню й видалення неконтрольованих домішок (Mg, K, Ca), які присутні у ВКМ. За даними дисперсійного мікроаналізу, кисень переважно розміщується біля металевих включень, а також на стінках мікропор. Залізо після термічної модифікації залишилося в мінімальних кількостях.

Таблиця 4

**Точковий кількісний аналіз поверхні ПВМ4**

Спектр	С ат. %	О ат. %	Na ат. %	Si ат. %	Fe ат. %
Спектр 1	93,8	6,1	-	-	-
Спектр 2	94,1	5,9	-	-	-
Спектр 3	93,6	6,3	-	-	-
Спектр 4	93,4	6,6	-	-	-
Спектр 5	89,9	9,8	0,1	0,1	0,1
Спектр 6	89,4	10,2	0,1	0,1	0,1
Спектр 7	90,4	9,2	0,1	0,1	0,1

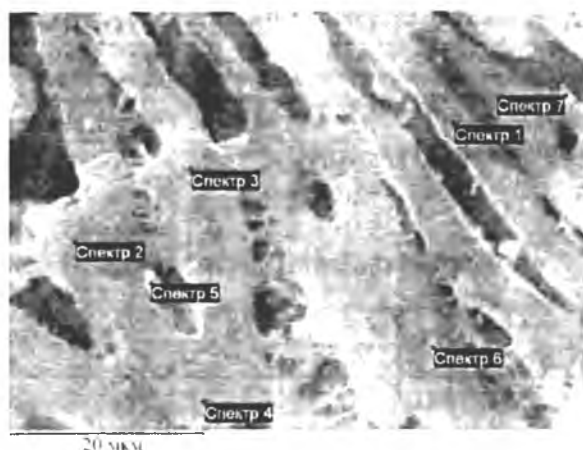


Рис. 6. Мікроструктура поверхні зразка ПВМ4 та ділянки, з яких одержані результати мікроаналізу

Методом масспектрометричного аналізу визначено, що на поверхні вуглецевого матеріалу ВКМ адсорбуються групи  $\text{CH}_4$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , а також сполуки із сіркою та інші елементи, виявлені мікрозондовим аналізом. Структура поверхні ПВМ4 порівняно з ВКМ видозмінюється, про що свідчить утворення груп  $\text{CH}$  і  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5$  (53 а.о.м.) і  $\text{C}_4\text{H}_6$  (54 а.о.м.). Після термічної обробки зменшується кількість груп  $\text{COOH}$  (45 а.о.м.).

Для підтвердження наявності функціональних груп на поверхні ПВМ були проаналізовані ІЧ-спектри вихідного ВКМ та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів. Усі спектри характеризуються інтенсивними смугами поглинання в області  $3\ 400\text{--}3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням О-Н спиртової і фенольної груп. Мода  $3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ , найбільш імовірно, відноситься до коливань зв'язку О-Н груп, що належать фізично адсорбованій воді. На всіх ІЧ-спектрах присутні моди  $2\ 925$  та  $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ , що відповідають за асиметричні та симетричні валентні С-Н коливання у  $\text{CH}_2$  групах. Наявність на поверхні вуглецевих зразків О-Н груп підтверджується модою  $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ . При збільшенні часу термічної модифікації зростає інтенсивність моди  $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ , яка відповідає деформаційним коливанням  $\text{CH}_2$  груп. Згідно з аналізом коливних мод у діапазоні  $1\ 150\text{--}700\ \text{cm}^{-1}$  можна зазначити, що мода  $1\ 115\ \text{cm}^{-1}$  відповідає озонідам,  $940\ \text{cm}^{-1}$  – за карбоксильні кислотні залишки, а моди в діапазоні  $900\text{--}700\ \text{cm}^{-1}$  відповідають за С-Н коливання фенольних груп.

Для покращення питомих енергетичних характеристик ЕК потрібно отримати матеріал електрода з оптимальним співвідношенням між електричним опором та вуглецевою структурою, яка б забезпечувала високу питому ємність. Для дослідження електроопору вуглецевого матеріалу подрібнену вихідну сировину карбонізували в діапазоні температур  $673\text{--}1\ 373\ \text{K}$ , після чого отриманий вуглецевий матеріал подрібнювали до фракції  $0,25\ \text{mm}$  і вимірювали залежність електроопору від прикладеного тиску (рис. 7). З рис. 7 бачимо, що питомий опір залежить від прикладеного тиску та температури карбонізації. При збільшенні температури карбонізації питомий опір повільно спадає й відбувається різке зменшення за  $T = 1\ 073\ \text{K}$  із подальшим зменшенням за збільшення температури.

Отже, карбонізація вихідної сировини за  $T > 1073\ \text{K}$  призводить до збільшення провідності вуглецевого матеріалу. Збільшення прикладеного тиску сприяє зменшенню питомого електроопору  $\rho$ , оскільки  $\rho$  здебільшого залежить від контакту частинок, а при пресуванні збільшується площа дотику частинок.

Вуглецевий матеріал, отриманий за температури карбонізації  $1\ 173\ \text{K}$ , володіє оптимальними структурними характеристиками для подальшої хімічної та термічної обробки. При подальшому підвищенні температури карбонізації відбувається процес часткової графітизації, який призводить до зменшення питомої ємності електродного матеріалу. Для термічно модифікованих зразків зростання часу термічної обробки призводить до збільшення питомого опору (рис. 8). Це зумовлено зміною в структурі вуглецевих частинок, а також утворенням на поверхні частинок кисневих функціональних груп. Відомо, що кисневі функціонали формуються на краях графітових фрагментів і тим самим збільшують бар'єр при переносі електронів. Отже, оптимальним для пресування електродів є тиск  $1,5\ \text{MPa}$ , оскільки при подальшому збільшенні тиску питомий опір залишається практично незмінним.

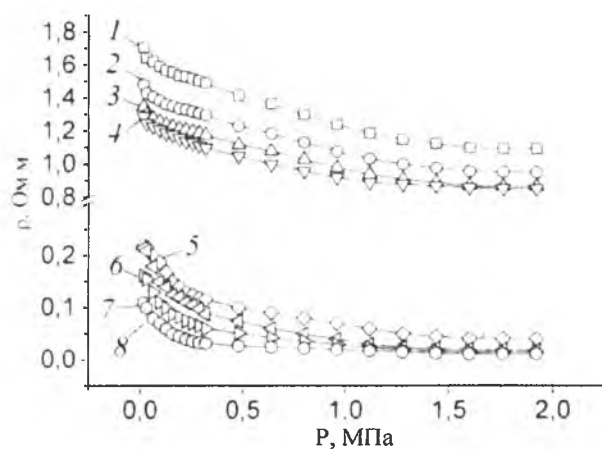


Рис. 7. Залежності питомого електроопору ВКМ, отриманого за температур карбонізації  $T_c$ , К: 673 (1), 773 (2), 873 (3), 973 (4), 1073 (5), 1173 (6), 1273 (7), 1373 (8) від тиску пресування

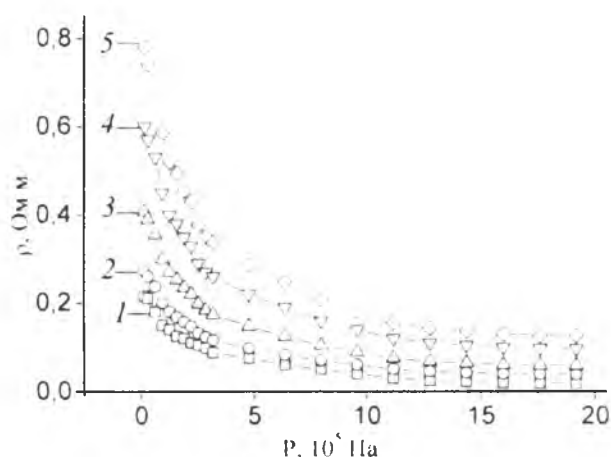


Рис. 8. Залежності електроопору для зразків: ВКМ (1), ПВМ1 (2), ПВМ2 (3), ПВМ3 (4), ПВМ4 (5) від тиску пресування

Крім ПВМ рослинного походження, для порівняння використовували вуглецеві матеріали, одержані з природного донецького антрациту методом парогазової активації в киплячому шарі за температури 1 100–1 200 К. Зразки відрізняються пористою структурою та площею питомої поверхні залежно від часу активації (табл. 5).

Таблиця 5

**Структурно-адсорбційні характеристики  
вуглецевого матеріалу, отриманого з антрациту**

Зразок	Питома поверхня, $\text{m}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Об'єм мікропор, $\text{см}^3/\text{г}$
A1	450	0,26	0,20
A2	680	0,34	0,18
A3	880	0,49	0,23
A4	940	0,50	0,25
A5	980	0,55	0,17
A6	990	0,59	0,17

З метою вивчення зв'язку між питомою ємністю вуглецевого матеріалу та площею питомої поверхні проведено дослідження електрохімічних процесів, що відбуваються на межі розділу ПВМ/електроліт, з використанням методів імпедансної спектроскопії, вольтамперометрії та хронопотенціометрії [6; 7].

Електролітом служив одномолярний розчин солі тетрафторборат тетраетиламонію в ацетонітрилі ( $\text{TEABF}_4/\text{АЦ}$ ) та одномолярний розчин солі тетрафторборату літію в  $\gamma$ -бутиролактоні ( $\text{LiBF}_4/\text{ГМБ}$ ). Електроди масою 0,005 г та площею 0,25  $\text{см}^2$  виготовлялися з досліджуваного матеріалу й опускалися в скляну комірку з розчином електроліту, після чого проводилася герметизація комірки. Усі операції з виготовлення комірки проводилися в сухому боксі, осушеному  $\text{P}_2\text{O}_5$ , в атмосфері аргону.

На основі розрядних кривих (рис. 9) знаходили питому ємність

$$C_{\text{пит}} = \frac{I \cdot t_{\text{роз}}}{\Delta U \cdot m}$$

та внутрішній опір, який визначався за стрибком потенціалу  $\Delta U = 2IR$ , залежно від виду використовуваного електроліту. У табл. 6 подано середні значення питомої ємності вуглецевих матеріалів, отримані за допомогою вольтамперометрії та хронопотенціометрії. Порівнюючи структурно-адсорбційні характеристики досліджуваних матеріалів (табл. 1 та табл. 5) і дані, подані в табл. 6, можна стверджувати, що ємність ЕК зростає зі збільшенням кількості електролітично доступних мікропор.

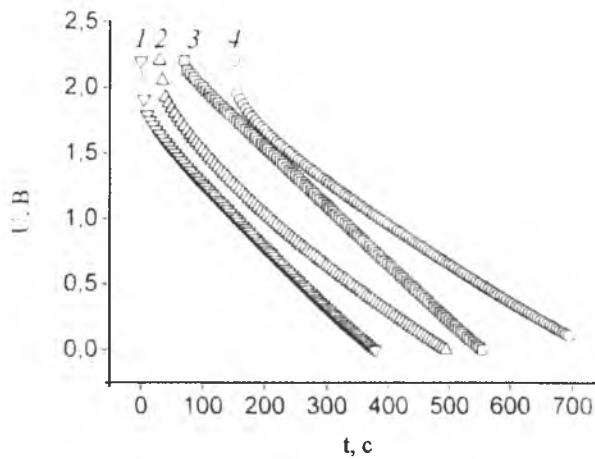


Рис. 9. Розрядні криві ЕК на основі вуглецевих матеріалів в електролітах: ПВМ4 ( $\text{TEABF}_4/\text{АЦ}$ ) (1), ПВМ4 ( $\text{LiBF}_4/\text{ГМБ}$ ) (2), А6 ( $\text{TEABF}_4/\text{АЦ}$ ) (3), А6 ( $\text{LiBF}_4/\text{ГМБ}$ ) (4)

Вуглецеві матеріали, що містять електролітично недоступні мікропори (А2, А3 та ПВМ1, ПВМ2), характеризуються наявністю більшого внутрішнього опору та меншою питомою ємністю. ВМ, отримані з антрациту А1-А3, мають незначну кількість транспортних пор, а об'єм мікропор складає 50–80 % загального об'єму пор. Низька ємність та високий внутрішній електроопір електродних матеріалів ПВМ1 та ПВМ2 спричинений наявністю малої кількості відкритих мікропор та низькою питомою площею поверхні електродного матеріалу.

Таблиця 6

Величина питомої ємності ВМ залежно від виду електроліту

Назва зразка	$C_{\text{пит}}, \Phi/\text{г}$	
	$\text{TEABF}_4/\text{АЦ}$	$\text{LiBF}_4/\text{ГМБ}$
А1	16,4	22,6
А2	24,9	48,3
А3	47,3	76,2
А4	45,7	75,8
А5	57,6	79,8
А6	59,3	81,5
ВКМ	10,3	8,4
ПВМ1	22,6	20,3
ПВМ2	37,4	36,8
ПВМ3	40,2	32,1
ПВМ4	53,8	48,6



Вольтамперограми відповідають типовим залежностям для електрохімічних конденсаторів (рис. 10). Хімічна та електрохімічна стійкість досліджуваних систем електрод/електроліт підтверджується відсутністю піків як на позитивних, так і на негативних ділянках на всіх вольтамперограмах у всьому діапазоні потенціалів дослідження. Усі зразки проявляють ідеальну поляризацію при швидкостях сканування, менших за 10 мВ/с.

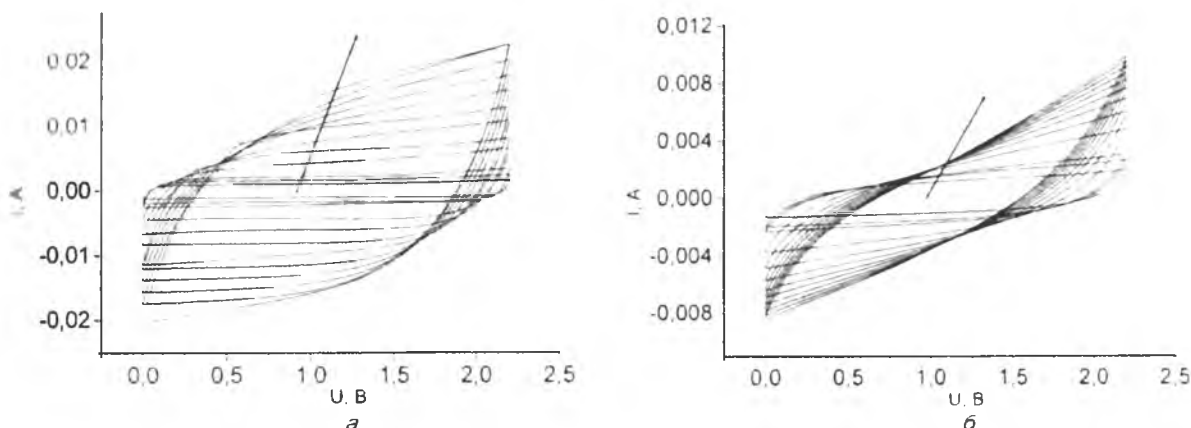


Рис. 10. Циклічні вольтамперограми ЕК, виготовлених на основі ПВМ:  
А6/(ТЕАВF<sub>4</sub>/АЦ) (а), ПВМ4/(ТЕАВF<sub>4</sub>/АЦ) (б).  
Швидкість сканування: 5, 8, 10, 20, 30, 40, 50 мВ/с.  
Стрілочка вказує напрям збільшення швидкості

Для вивчення електрохімічних процесів на межі розділу ПВМ/електроліт використовували метод імпедансної спектроскопії [6; 7]. Для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для вуглецевих матеріалів в органічних електролітах, підібрано еквівалентну електричну схему (рис. 11). У даній еквівалентній схемі опір  $R_s$ , відображає опір електроліту, підвідних контактів та провідників. Елемент  $CPE_1$  являє собою елемент постійної фази дифузійного типу (значення експоненціального множника  $n$ , який входить у формулу для розрахунку імпедансу цього елемента  $Z_{CPE}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n}$ , рівний 0,48), що відповідає дифузії іонів електроліту до міжфазної границі електрод-електроліт. Елемент  $R_1$  являє собою опір цього дифузійного процесу. Ланка еквівалентної схеми у вигляді  $C_2 \parallel R_2$  відповідає за процес формування ПЕШ у транспортних порах і являє собою неоднорідно розподілену ємність ПЕШ та опір, який чиниться цьому процесу. Елемент  $CPE_2$  відповідатиме, згідно з отриманими даними, процесу дифузії іонів у робочих порах вуглецевого матеріалу (значення  $n = 0,58$ ),  $R_3$  – опору їх проникнення в робочі пори,  $C_3$  – накопиченій ємності ПЕШ у порах.

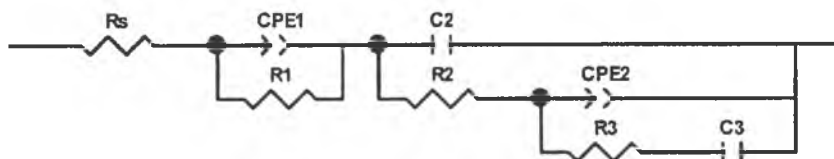


Рис. 11. Еквівалентна електрична схема для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи ВМ/органічний електроліт

Дослідження ВМ у 30 % водному розчині КОН проводилися в трьохелектродній електрохімічній комірці. Як робочий електрод використовували досліджуваний вуглецевий матеріал, допоміжним був платиновий електрод, а електродом порівняння служив хлор-срібний електрод Ag/AgCl.

На рис. 12 наведено діаграми Найквіста досліджуваних зразків, отримані при потенціалі відкритого кола (-0,3 В) відносно електроду порівняння. Для всіх матеріалів в області високих частот спостерігається ділянка у вигляді півкола, яка відповідає фарадеївським процесам, у яких беруть участь катіони  $K^+$  та поверхневі функціональні групи. За даний механізм в електричній еквівалентній схемі (рис. 13) відповідатиме паралельна  $R \parallel C$ -ланка, у якій  $R_0$  регламентує

швидкість фарадеївського процесу,  $C_0$  – відображає паралельний процес накопичення маси продукту реакції.

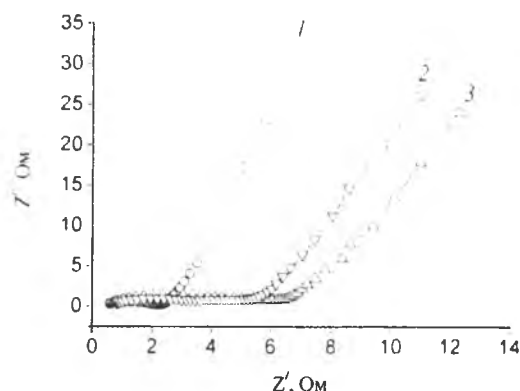


Рис. 12. Діаграми Найквіста зразків А6 (1), ПВМ4 (2), ПВМ3 (3)

У поданій схемі  $R_s$  – опір підвідних контактів,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $CPE_3$  – моделюють накопичення заряду в порах різного розміру з опорами  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  відповідно. Для моделювання накопичення заряду в порах розмірами 1–3 нм, у яких утруднюється рух іонів електроліту й відчувається вклад дифузійних процесів, використовується елемент ємнісного типу  $CPE_3$  з певним відхиленням у дифузійну сторону. Отримані дані свідчать, що внесок псевдоємності для зразка А6 є мінімальним і не перевищує 2%. Ділянка годографа в низькочастотній області імпедансу відповідає заряду ПЕШ.

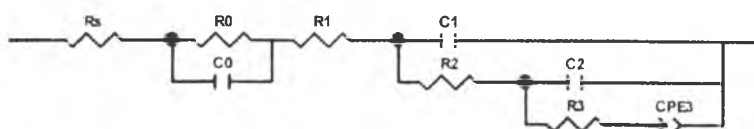


Рис. 13. Еквівалентна електрична схема для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи ПВМ/водний електроліт

Ємність ПЕШ у даному випадку визначатиметься за формулою:

$$C_{пеш} = C_1 + C_2 + CPE_3.$$

Моделювання діаграм Найквіста даною еквівалентною схемою дало можливість визначити питомі ємнісні характеристики для досліджуваних зразків. У табл. 7 подано значення середньої питомої ємності вуглецевих матеріалів, отриманої за допомогою імпедансної спектроскопії, вольтамперметрії та хронопотенціометрії.

Таблиця 7

Питома ємність вуглецевих матеріалів у 30 % водному розчині КОН

Матеріал	$C_{питг}$ , Ф/г	R, Ом
A1	74,2	1,7
A2	85,2	1,7
A3	93,2	1,5
A4	104,1	0,8
A5	108,7	0,4
A6	120,1	0,5
ВКМ	60,6	0,7
ПВМ1	118,2	0,5
ПВМ2	164,3	0,5
ПВМ3	185,4	0,4
ПВМ4	198,2	0,4

Для в'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів при впровадженні іонів літію в ПВМ використано метод імпедансної спектроскопії. Для моделювання експериментально одержаних діаграм Найквіста була запропонована еквівалентна схема, зображена на рис. 14. У поданій електричній схемі  $R_s$  включає опір електроліту, контактів та підвідних проводів;  $CPE_{птш}$  – елемент постійної фази дифузійного типу, який описує утруднену дифузію іонів літію в поверхневому твердоелектролітному шарі (ПТШ);  $R_{птш,1}$  та  $R_{птш,2}$  – опори компактної та пористої частини ПТШ;  $C_{птш}$  – геометрична ємність ПТШ;  $CPE_{ss}$  – елемент постійної фази ємнісного типу, який описує просторово розподілену ємність вуглецевої матриці;  $R_{ct}$  – опір перенесення заряду через межу розділу ПТШ/інтеркалянт;  $W_o$  – елемент Варбурга, який описує лінійну напівскінченну дифузію іонів літію у вуглеці.

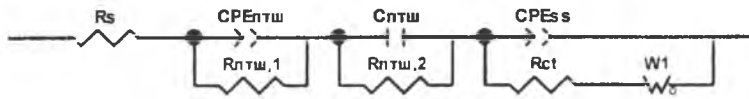


Рис. 14. Еквівалентна схема, яка моделює спектри імпедансу інтеркаляційного літій-вуглецевого електрода

Доведено, що основними факторами, які визначають енергонакопичувальні можливості літій-вуглецевих джерел струму, є структурно-морфологічні особливості матеріалу, а саме – питома поверхня та загальний об'єм пор. Останні, у свою чергу, істотно залежать від технологічних умов отримання електродного матеріалу – тиску карбонізації, температури та часу активації. У табл. 8 наведено розраховані енергоємнісні показники елементів живлення. Зокрема, проведення термічної обробки дало можливість збільшити питому ємність та питому енергію джерела живлення на 10 %.

Таблиця 8

**Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі ПВМ**

Час термічної активації $t$ , хв	Питома ємність $C_n$ , мА·год/г	Питома енергія $E_n$ , Вт·год/кг
20	1 250	2 940
60	1 485	3 490
80	1 520	3 570
100	1 590	3 740
120	1 325	3 115
140	1 265	2 970

**Висновки**

Установлено, що для одержання нанопористого з розмірами пор 3,5–6 нм вуглецевого матеріалу з оптимальною структурою, яка забезпечує високі експлуатаційні характеристики сформованих на його основі електрохімічних конденсаторів, потрібно карбонізувати вихідну сировину за температури 1 173 К та термічно модифікувати отриманий матеріал за  $T = 673$  К протягом 180 хв.

Карбонізований і термічно модифікований вуглецеві матеріали на першому, найнижчому структурному рівні характеризуються наявністю масових фракталів розмірами 5,4 та 6,5 нм відповідно. Первинні частинки агрегуються в поверхнево-фрактальні агрегати із фрактальною розмірністю 2,6 і 2,8 відповідно, розміри яких перевищують 300 нм.

Термічна модифікація істотно не змінює фрактальної структури вихідного матеріалу, проте призводить до збільшення пористості. При цьому об'єм мікропор зростає від 0,17 до 0,29 см<sup>3</sup>/г. Підвищення температури карбонізації вихідної сировини до 1 173 К призводить до зменшення питомого електроопору вуглецевих матеріалів.

Найбільш придатним для створення електродів електрохімічних конденсаторів є нанопористий вуглець із площею поверхні 800–1000 м<sup>2</sup>/г та залежно від використовуваного електроліту відповідним розподілом між мікропорами (0,8–2 нм) і мезопорами (2–50 нм) усередині матеріалу при ідентичних інших характеристиках.

Значення енергетичних параметрів електрохімічних конденсаторів корелюють із величи-

ною питомою поверхні досліджуваних матеріалів, об'ємом мікропор та розмірами іонів електроліту. Максимум питомої ємності 200 Ф/г у 30 % водному розчині КОН отримано для зразка з питомою площею 800 м<sup>2</sup>/г та об'ємом мікропор 0,29 см<sup>3</sup>/г, які складають 70 % загального об'єму пор. Для неводних електролітів (одномолярний розчин солі тетрафторборат тетраетиламонію в ацетонітрилі) максимальна питома ємність 60 Ф/г отримана для зразка з питомою площею 980 м<sup>2</sup>/г та об'ємом мікропор 0,17 см<sup>3</sup>/г, які складають 30 % загального об'єму пор.

Для електрохімічних джерел у системі Li/електроліт/С максимальне значення питомої ємності (1 450 мА·год/г) та питомої енергії (3 400 Вт·год/кг) досягається при використанні вуглецю, карбонізованого за  $T = 1\,173\text{ К}$  та термічно модифікованого за  $T = 773\text{ К}$  упродовж 100 хв. Ця модифікація дозволяє оптимізувати структуру нанопористого вуглецю та збільшити питому ємність джерела живлення на 9,6 %, а питому енергію – на 10 %. З'ясовано кінетичні особливості перебігу електрохімічних процесів у даній системі, запропонована еквівалентна електрична схема, яка дозволяє задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот та наведена фізична інтерпретація для кожного елемента схеми. Отримані залежності параметрів еквівалентної схеми від рівноважного потенціалу (складу) Li<sub>2</sub>C-електрода.

1. Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях / Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Б. І. Рачій [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 803–808.
2. Приповерхневі зміни у поруватому вуглецевому матеріалі, ініційовані лазерним опроміненням / В. В. Трачевський, М. В. Беркешук, Б. І. Рачій [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 345–358.
3. Obtaining of nanoporous carbon from coconut shell and its properties / В. К. Ostafiychuk, В. І. Rachiу, І. М. Budzulyak, М. V. Berkeshchuk // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials : X International Conference ICHMS'2007. – Sudak, 2007. – Р. 438–441.
4. Вплив хімічної обробки на властивості активованих вуглецевих матеріалів / Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Б. І. Рачій [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 3. – С. 609–612.
5. Мерена Р. И. Влияние химической обработки на свойства активированных углеродных материалов / Р. И. Мерена, Б. И. Рачий, О. Д. Магомета // Наноструктурные материалы – 2008 : материалы Первой международной научной конференции НАНО-2008, Минск (Беларусь). – Минск, 2008. – С. 376.
6. Властивості подвійного електричного шару на межі нанопористого вуглецю та водного розчину КОН / Б. І. Рачій, В. А. Поважний, О. В. Мельничук [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 359–370.
7. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал / В. І. Мандзюк, Б. І. Рачій, Р. П. Лісовський, Р. І. Мерена // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 3. – С. 647–659.

*On the basis of complex investigations of nanoporous carbon the optimal conditions of its obtaining and thermal modification are set, under which this material provide high specific capacitive characteristics of electrochemical capacitors.*

*The both energetics and kinetics of electrochemical processes on nanoporous carbon/electrolyte interface are investigated, the effect of morphology and developed surface state on formation of double electric layer and its properties are set. It is shown that thermal treatment of nanoporous carbon on vegetable raw material base increases specific surface on 20–40 %, the micropore volume up to 0,3 cm<sup>3</sup>/g, and results in increasing of specific capacity of electrochemical capacitors on 20–30 %.*

*Key words: activated carbon material, double electric layer, electrolyte, specific capacity, internal resistance, electrochemical capacitor.*

*Рачій Богдан Іванович* – старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

*Будзуляк Іван Михайлович* – д.ф.-м.н., ст.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

*Остафійчук Богдан Костянтинович* – д.ф.-м.н., проф., ректор Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

*Морушко Ольга Василівна* – м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

*Яблонь Любов Степанівна* – к.ф.-м.н., доц. кафедри теоретичної і експериментальної фізики Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.