

УДК 544.643.076.2:661.666.1

Н.І. Нагірна, В.І. Мандзюк

Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Вперше проведено комплексне дослідження процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію у пористий вуглецевий матеріал, отриманий із рослинної сировини, та встановлено закономірності впливу подальшої термохімічної модифікації на його структурні, морфологічні та електропровідні властивості, а також питомі енергетичні параметри літійових джерел струму з електродами на його основі. З'ясовано, що процес електрохімічної інтеркаляції йонів літію у пористий вуглецевий матеріал носить багатостадійний характер, який пов'язаний з формуванням поверхневого твердотілого шару та утворенням неперервного ряду сполук вкорінення виду Li_xC . Досліджено кінетику електрохімічних процесів у пористих вуглецевих матеріалах та визначено коефіцієнт електростимульованої дифузії йонів літію у структурі вуглецевого матеріалу. Сформовано лабораторні джерела струму на основі пористого вуглецевого матеріалу, енергетична ємність яких становить більше 150 мА·год./г впродовж 90 заряд / розрядних циклів.

Ключові слова: нанопористий вуглецевий матеріал, морфологія, фрактальна структура, електрохімічна інтеркаляція, літійові джерела струму.

N.I. Nagirna, V.I. Mandzyuk

Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Nanoporous Carbon Material

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

A complex study of the lithium ions electrochemical intercalation process into porous carbon material (PCM), derived from plant material, carried out for the first time in the thesis and the regularities of effect of production regimes and further modification of PCM on its structural, morphological, and conductive properties, as well as the specific energy parameters of lithium power sources based on it are set. It is found out that the structure of carbon material is formed at the first structural level by mass fractal aggregates formed from primary carbon nanoclusters and surface fractal aggregates regardless of the obtaining and modification conditions. It is shown that an increase in the temperature and time of thermal modification leads to the effective development of the mesoporous structure which accounts for 50% of the total pore volume and a maximum of pore size distribution is located close to 4 nm. It is explored that the lithium ions electrochemical intercalation process into PCM is the step-wise character that is associated with the formation of the solid electrolyte interface and forming a continuous series of insertion compounds such as Li_xC . The kinetics of the electrochemical processes in PCM is investigated and coefficient of electro-stimulated diffusion of lithium ions in the structure of the carbon material is defined. The laboratory power sources based on PCM having a capacity over 150 mA·h/g during 90 charge / discharge cycles are developed.

Key words: nanoporous carbon material, morphology, fractal structure, electrochemical intercalation, lithium power sources.

Стаття постуила до редакції 10.04.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Процес електрохімічної інтеркаляції йонів літію у вуглецеві матеріали (ВМ) залежить, в значній мірі, від їх кристалічної структури та морфології. За останні десятиліття різні види ВМ (від криста-

лічних до розупорядкованих) були протестовані як аноди в літій-йонних джерелах струму. На даний час тільки графіт, як природного, так і синтетичного походження, найбільш широко використовується в електрохімічних джерелах струму, що випускаються промисловістю. Проте, невисока

теоретична питома ємність графіту (372 мА год./г) та проблеми, які виникають під час його використання (значні зміни об'єму під час інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію, що приводять до втрати питомої ємності) зумовили пошук нових ВМ, у яких ці явища відсутні чи зведені до мінімуму. Стрімкий розвиток ринку електронних пристроїв на сьогоднішній день ставить завдання пошуку вуглецевих електродів, що мають значно вищі значення питомої енергії та питомої потужності і меншу необоротну ємність. До таких матеріалів належать пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), отримані із полімерів та сировини природного походження. Недоліком синтетичних ВМ, одержаних на основі органічних полімерів, є їх висока вартість та шкідливий вплив на навколишнє середовище під час одержання. ПВМ, які отримані із сировини рослинного походження (цукрового очерету, деревини, шкаралупи кокосів, фруктових кісточок, лушпиння рису, арахісу, сої тощо), є більш перспективними із-за хімічної чистоти, екологічності, достатньої сировинної бази та її відновлюваності, низької собівартості, простоти переробки. Їх застосування, як електродів літєвих джерел струму (ЛДС), дало можливість досягти високих значень питомої ємності, яка перевищує 1000 мА год./г. Проте, на даний час дослідження щодо використання даних матеріалів у пристроях генерації електричної енергії є недостатніми і не дають цілісної картини перебігу процесів струмоутворення, що не дозволяє, у свою чергу, прогнозувати перспективи їх подальшого використання. Тому, на даний час необхідним і актуальним стають дослідження впливу умов одержання та структурної модифікації ПВМ на його морфологічні та електропровідні параметри, а, відповідно, і на кінетику процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ та питомі енергетичні параметри ЛДС з електродами на його основі, що і складає предмет даних досліджень.

Аналітичним оглядом щодо сучасного стану використання ВМ у ЛДС виявлено структурні особливості ВМ та основні методи їх одержання. Проаналізовано механізми інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у ВМ, з'ясовано основні чинники, які приводять до формування поверхневого твердотілого шару (ПТШ) на вуглецевих електродах, висвітлено закономірності кінетики процесу інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у вуглецеві електроди. Зроблено висновок про відсутність комплексних досліджень ПВМ, отриманих із рослинної сировини, а саме: не з'ясований взаємозв'язок між структурою, морфологією і електропровідними параметрами матеріалу та питомими енергоємними характеристиками ЛДС, сформованих на їх основі.

Метою дослідження є з'ясування впливу умов отримання ПВМ та їх подальшої термохімічної модифікації на структуру, морфологію та кінетичні параметри струмоутворюючих процесів у ЛДС

із електродами на їх основі.

Поставлена мета передбачає розв'язання таких наукових завдань:

1) дослідження впливу температури карбонізації, термічної та хімічної модифікації ПВМ на його структурні, морфологічні та електропровідні властивості;

2) встановлення взаємозв'язку між морфологічними та енергоємними параметрами електродів ЛДС на основі ПВМ;

3) оптимізація режимів термічної та хімічної модифікації ПВМ для забезпечення високих питомих енергетичних параметрів ЛДС;

4) дослідження кінетики процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію в системі С / 1 М LiBF₄ (γ-бутиролактон) / Li;

5) виготовлення та апробація лабораторних зразків ЛДС на основі ПВМ.

I. Експериментальна частина

1.1. Об'єкт дослідження: структура, морфологія, електропровідність вуглецевих матеріалів; енергетичні параметри ЛДС на їх основі [1].

1.2. Предмет дослідження: пористі вуглецеві матеріали, отримані із рослинної сировини, та ЛДС, сформовані на їх основі.

1.3. Матеріали та методи випробування.

Описано технологічні способи отримання та термохімічної модифікації ПВМ, методи дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів та енергетичних параметрів ЛДС з електродами на їх основі: X-променевий дифрактометричний аналіз; малокутове X-променеве розсіяння; низькотемпературна порометрія; спектроскопія комбінаційного розсіяння світла; метод диференціального термічного та термогравіметричного аналізів; просвічуюча електронна мікроскопія у поєднанні з мікросондовим аналізом; метод гальваностатичного заряду / розряду; спектроскопія електродного імпедансу; циклічна вольтамперометрія; гальваностатичне переривчасте титрування; методи математичної обробки результатів експерименту.

Кристалічна будова ПВМ досліджена методом X-променевого дифрактометричного аналізу, а їх фрактальна структура – методом малокутового X-променевого розсіяння (МКХР) з використанням дифрактометра ДРОН-3 в Si_{Kα}-випромінюванні, під час відбивання монохроматизованого променя від площини (200) монокристалу LiF у режимі проходження пучка X-променевого випромінювання через зразок.

Пористість ПВМ вивчалась методом низькотемпературної адсорбції / десорбції азоту з використанням автоматичного сорбтометра Quantachrome Autosorb (Nova 2200e).

Оптичні властивості ПВМ досліджувалися методом мікро-комбінаційного розсіяння світла (мікро-КРС). Джерело випромінювання – Ar⁺ / Kr⁺ лазер із довжиною хвилі 488,0 нм. Вимірювання

проводилися в геометрії зворотного розсіювання за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus BX41.

Струмоутворюючі процеси за участю йонів літію та ПВМ досліджувалися у триелектродних елементах на основі літійвмісного електроліту (1 M LiBF₄ в γ -бутиролактоні) в гальваностатичному режимі за густиною струму 40 мкА/см² (2 мА/г) на восьмиканальній автоматичній установці TIONiT P2.00-xx.

Кінетику процесу струмоутворення вивчали методом спектроскопії електродного імпедансу (CEI) у діапазоні частот 10⁻²-10⁵ Гц, а потенціодинамічні дослідження проводилися в діапазоні 3,3-0,01 В за швидкістю сканування 0,5 мВ/с на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab-PGSTAT / FRA-2.

II. Результати та обговорення

У цій частині статті представлені результати досліджень впливу температури гідротермальної карбонізації рослинної сировини на структуру, морфологію та електропровідність ПВМ, а також з'ясований вплив цих характеристик на питомі енергоємні параметри ЛДС з електродами на їх основі.

2.1. Гідротермальна карбонізація вихідної сировини проводилася у температурному інтервалі $T = 873 - 1373$ К за тиском водяної пари 0,6-0,8 МПа.

За даними X-променевого структурного аналізу ПВМ мають наноаморфну структуру. Встановлено, що збільшення температури карбонізації зумовлює появу, поряд з аморфною фазою, графітових кристалітів розміром 2-3 нм і формування розвинутої пористої структури. Більш детальну інформацію про пористу структуру ВМ отримано методом МКХР. Спектри інтенсивності розсіювання зразків $I(s)$ (де s – хвильовий вектор) мають форму монотонно спадних залежностей на всьому кутовому інтервалі вимірювання (рис. 1), що свідчить про хаотичний розподіл неоднорідностей густини (пор) і відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні. За даними МКХР було визначено константу Порода, інтегральний інваріант Порода, ефективний радіус мікропор та питому поверхню матеріалу. Результати обчислень показали (табл. 1), що найбільше значення питомої поверхні S досягається термообробкою вихідної сировини за температури 1173 К. Подальше підвищення температури зумовлює збільшення розмірів пор і, відповідно, зменшення питомої поверхні.

2.2. Окрім визначення параметрів пористої структури ПВМ, методом МКХР була досліджена їх фрактальна будова. Для цього криві інтенсивності розсіювання будували у логарифмічних координатах $\ln I(s) = f\{\ln(s)\}$ (рис. 2). Для кривих інтенсивності розсіювання зразків, отриманих за

температур карбонізації 973-1373 К, характерною особливістю є наявність трьох ділянок з різною залежністю інтенсивності від хвильового вектора. В інтервалі (s_2, s_{max}) розсіювання X-променів здійснюється поверхнею мікропор та нанокластерами вуглецю. В інтервалі (s_1, s_2) ці залежності мають лінійний характер, а їх нахил змінюється від $n_1 = 2,65$ до $n_1 = 2,00$ при зміні температури карбонізації від 973 до 1373 К. Оскільки $1 < n_1 < 3$, то такий хід кривих інтенсивності вказує на формування масових (об'ємних) фрактальних агрегатів, сформованих з первинних вуглецевих нанокластерів. Їх фрактальна розмірність дорівнює $D_v = n_1$. Значення s_2 дозволяє дати оцінку розміру нанокластерів за формулою $L_0 \approx 2\pi/s_2$ (табл. 1). Лінійний характер залежностей $I(s)$ спостерігається і в діапазоні хвильових векторів (s_{min}, s_1) , однак їх нахил змінюється від $n_2 = 3,90$ (для $T = 973$ К) до $n_2 = 3,40$ (для $T = 1373$ К). Оскільки $3 < n_2 < 4$, то в даній кутовій ділянці спостерігається розсіювання поверхнею фрактальних агрегатів, розмірність яких дорівнює $D_s = 6 - n_2$.

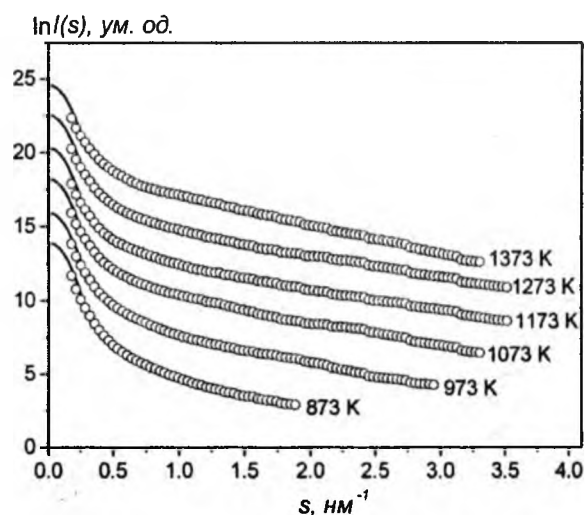


Рис. 1. Спектри МКХР у координатах $\ln I(s) = f(s)$: точки – експеримент, суцільна крива – розрахунок за допомогою програми GNOM.

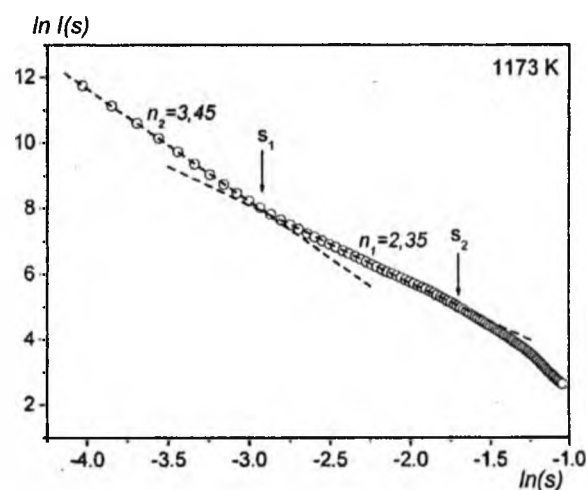


Рис. 2. Типовий спектр МКХР у координатах $\ln I(s) = f\{\ln(s)\}$.

Таблиця 1
Параметри пористої і фрактальної структури ПВМ

T, K	$S, M^2/Г$	$L_0, нм$	$R_p, нм$	$R_g, нм$	D_v	D_s
873	355	10,0	5,03	12,6	–	–
973	366	3,1	4,09	12,4	2,65	2,10
1073	539	3,0	2,93	12,6	2,60	2,55
1173	707	3,4	2,32	12,7	2,35	2,55
1273	698	2,7	2,35	12,4	2,45	2,55
1373	346	4,8	4,05	12,5	2,00	2,60

Таблиця 2
Структурно-сорбційні характеристики ПВМ

T, K	$S, M^2/Г$	$S_{micro}, M^2/Г$	$S_{ext}, M^2/Г$	$V, CM^3/Г$	$V_{micro}, CM^3/Г$	$d, нм$
873	357	282	75	0,186	0,119	2,087
923	407	354	53	0,193	0,149	1,893
973	374	338	36	0,174	0,143	1,850
1023	343	292	51	0,166	0,123	1,937
1073	382	338	44	0,182	0,143	1,908
1123	331	314	17	0,148	0,131	1,783
1173	265	185	80	0,151	0,078	2,282
1223	168	96	72	0,116	0,040	2,674
1273	45	34	11	0,031	0,014	2,743
1323	24	18	6	0,018	0,008	3,012
1373	12	9	3	0,011	0,005	3,062

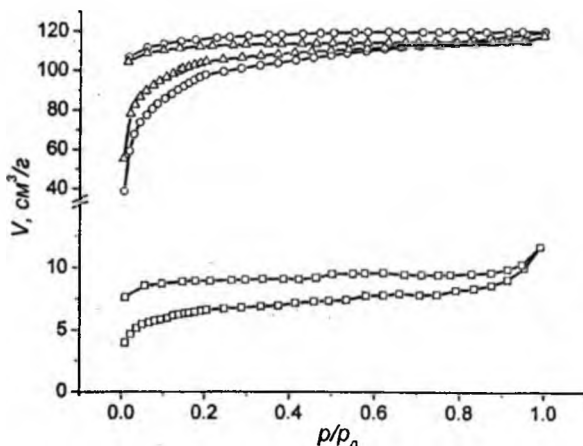


Рис. 3. Ізотерми сорбції азоту ПВМ з температурою карбонізації: 873 К (-○-), 1073 К (-Δ-), 1323 К (-□-).

Зразки, які отримані за температур карбонізації 1073-1373 К, характеризуються близькими значеннями розмірності фрактальної поверхні. У зразку, отриманому за температури 973 К, розмірність поверхні наближається до 2, що відповідає рівній (нефрактальній) поверхні. Для оцінки розмірів фрактальних кластерів проводили екстраполяцію кривих інтенсивності до $s = 0$ за допомогою програми GNOM (рис. 1). Встановлено, що радіус інерції кластерів R_g змінюється в межах 12-13 нм (табл. 1).

2.3. Оскільки в ЛДС електрохімічні процеси протікають тільки в тій частині електродного матеріалу, поверхня якого контактує з електролітом, то крім інформації про загальну пористість ПВМ, необхідно знати й величину його відкритої пористості. У цьому плані інформативним є метод низькотемпературної порометрії, який базується на отриманні ізотерм адсорбції / десорбції азоту. Встановлено, що ізотерми адсорбції азоту для ПВМ (рис. 3), одержаних в інтервалі температур карбонізації 873-1173 К, належать до I типу згідно класифікації IUPAC і є характерними для мікропористих твердих тіл, що мають відносно малу зовнішню поверхню.

2.4. Для ПВМ, отриманих за більш високих температур, ізотерми адсорбції належать до II типу, що є характерним для непористих адсорбентів. Кількісний аналіз ізотерм сорбції дав можливість розрахувати значення питомої поверхні S , поверхні мікропор S_{micro} і мезопор S_{ext} загального об'єму пор V , об'єму мікропор V_{micro} та середнього діаметра пор d (табл. 2). Як видно з табл. 2, ПВМ, які одержані в діапазоні температур 873 - 1173 К, характеризуються достатньо високим значенням питомої поверхні, величина якої зменшується під час збільшення температури. При досягненні температур $T > 1223$ К питома поверхня зменшується більше, ніж на порядок. При цьому зменшується також загальний об'єм пор і об'єм мікропор: в діапазоні температур 873-1123 К частка мікропор становить 64-88 %, тоді як за більш високих температур їх вміст не перевищує 50 %. Така закономірність пов'язана із фізико-хімічними процесами, що відбуваються під час карбонізації вихідної сировини: видалення летких компонентів на стадії циклізації, ароматизації та поліконденсації приводить до формування розвиненої мікропористої структури із слабо вираженою зовнішньою поверхнею. Під час підвищення температури має місце перехід від стадії поліконденсації ароматичних молекул до стадії першої карбонізації, під час якої починається формування вуглецевих шарів та утворення первинних зародків графіту. Внаслідок цього кількість мікропор зменшується, відбувається їх злиття з переходом у мезопори та формування мікрочастинок непористого ПВМ.

2.5. Співставляючи дані табл. 1 і табл. 2, можна виявити наявність у ПВМ відкритої і закритої пористості. Зокрема, в діапазоні температур

873-973 К значення питомої поверхні зразків, які одержані вказаними методами, майже співпадають, що вказує на домінування у даних зразках відкритої пористості (частка відкритих пор становить майже 100 %). Під час збільшення температури карбонізації частка відкритих пор зменшується також для ПВМ, отриманих за температур 1073 і 1173 К, до 72 і 36 % відповідно. Для ПВМ, одержаних за температури 1273-1373 К, частка відкритих пор становить всього 6,3-4,9 %. За даними розподілу пор за розмірами (РПР), одержаними методами ВН та DFT, слідує, що у досліджуваних зразках домінують мікропори, максимум яких лежить в околі $d = 1,4$ нм, причому об'єм мікропор залишається незмінним навіть у матеріалі, одержаному за температури 1173 К. Вище цієї температури об'єм мікропор зменшується на порядок.

2.6. Однією з основних вимог, яким повинні задовольняти електродні матеріали, є їх висока електропровідність. Проведені методом СЕІ дослідження ПВМ показали, що збільшення температури карбонізації вище 973 К приводить до суттєвого зростання електропровідності матеріалу (рис. 4). Це зумовлено тим, що за нижчих температур карбонізації має місце неповне вигорання органічної основи вихідної сировини та незавершене формування складного каркасу із сконденсованих ароматичних групувань, утворених із атомів вуглецю. Як наслідок, загальний опір частинок ПВМ, який визначається опором окремої частинки і контактним опором між ними, залишається достатньо високим: значення провідності у даному діапазоні температур становить $0,31-1250$ мкОм $^{-1}$ ·м $^{-1}$.

Під час підвищення температури до 1273 К спостерігається збільшення питомої електропровідності ПВМ до величини $24,23$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$, а за температури 1373 К її значення дорівнює $17,38$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$.

2.7. Для встановлення причин зміни питомої електропровідності ПВМ під час збільшення температури карбонізації були записані та проаналізовані спектри мікро-КРС. В одержаних спектрах виявлені інтенсивні G- ($\sim 1500-1630$ см $^{-1}$) і D1 ($\sim 1355-1380$ см $^{-1}$)-смуги, які відповідають E_{2g} і A_{1g} коливним модам атомів вуглецю з sp^2 типом хімічного зв'язку відповідно. Встановлено, що зменшення повної ширини цих смуг на половині висоти вказує на збільшення ступеня графітизації ПВМ, і як наслідок, зростання його питомої електропровідності. Крім того, у спектрах ПВМ виявлені додаткові D3- і D4-смуги, які вказують на наявність аморфного вуглецю та розорієнтованих кристалітів графіту. Незначне зменшення питомої електропровідності за високих температур пов'язане, за даними ІЧ-спектроскопії, із появою на поверхні ПВМ $[=C-OH$ і $=C=O]$ функціональних груп, які збільшують бар'єр під час переносу електронів.

2.8. На основі ПВМ були виготовлені електроди дослідних джерел струму. Результати досліджень струмоутворюючих процесів у ЛДС засвід-

чують, що вкорінення йонів літію в ПВМ носить стадійний характер: на розрядних кривих (рис. 5) можна виділити 3-4 ділянки з різним кутом нахилу, на кожній з яких швидкість перебігу електрохімічних процесів є відмінною. Встановлено, що найбільше значення питомої ємності C_n мають ЛДС на основі ПВМ, одержаного за температури карбонізації 1023 К (табл. 3). З'ясовано також, що частка питомої ємності $\epsilon_{плоч}$, яка витрачена в інтервалі напруг $2,8-0,5$ В, задовільно корелює із величиною питомої поверхні ПВМ. Це вказує на те, що за певних напруг основні електрохімічні процеси пов'язані з перебігом електрохімічних реакцій на межі розділу фаз електроліт/ПВМ. Спостерігається також відповідність між часткою питомої ємності $\epsilon_{плато}$, витраченою за напруг, менших $0,5$ В, та розмірами нанокластерів, з яких сформовано ПВМ.

2.9. За даними циклічної вольтамперометрії, перший розряд ЛДС на основі ПВМ пов'язаний із деградацією розчинника та утворенням на поверхні катодного матеріалу поверхневого твердотільного шару (ПТШ). Формування ПТШ на поверхні ПВМ підтверджується результатами X-променевого дифрактометричного аналізу, згідно якого на дифрактограмі можна чітко виділити 2 піки в околі $38,6$ та $44,9^\circ$, що відповідають фазі LiF , яка характеризується кубічною симетрією (просторова група $Fm \bar{3} m$).

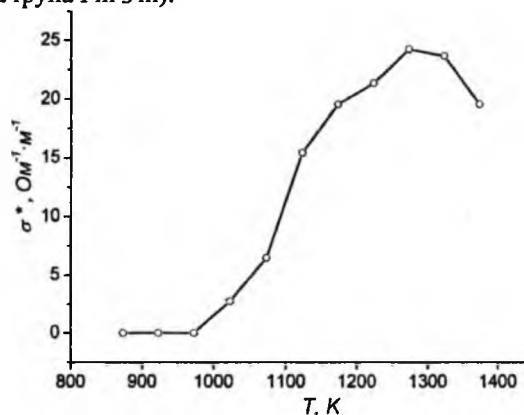


Рис. 4. Залежність повної електропровідності ПВМ від температури карбонізації.

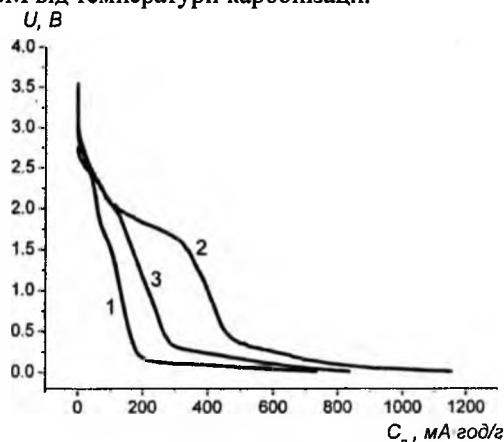


Рис. 5. Розрядні криві електрохімічних елементів на основі ПВМ, отриманих за температур 873 К (1), 1073 К (2) і 1373 К (3).

Таблиця 3
Енергоємні параметри ЛДС на основі ПВМ

T, K	x	C_m мА·год./г	E_m Вт·год./кг	$\epsilon_{поч}$ %	$\epsilon_{итатос}$ %
873	0,33	730	325	39	61
923	0,36	800	445	37	63
973	0,39	866	575	30	70
1023	0,51	1138	690	28	72
1073	0,46	1025	779	45	55
1123	0,44	984	977	53	47
1173	0,27	593	643	54	46
1223	0,26	571	500	52	48
1273	0,24	545	553	55	45
1323	0,39	877	754	48	52
1373	0,37	835	547	34	66

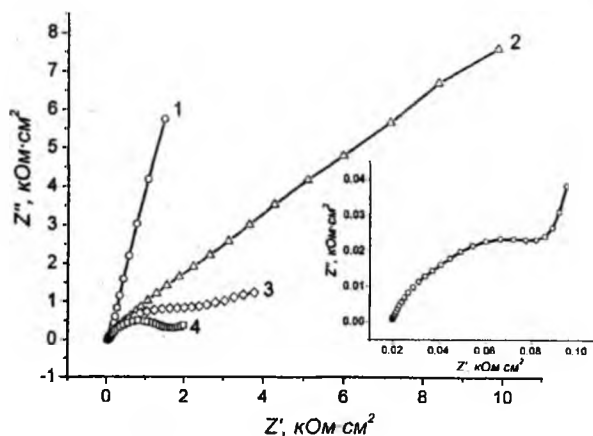


Рис. 6. Діаграми Найквіста електрохімічної системи на основі ПВМ: 1 – $x = 0,025$; 2 – $x = 0,078$; 3 – $x = 0,112$; 4 – $x = 0,141$ (вставка відображає високочастотну ділянку діаграми Найквіста за $x = 0,025$).

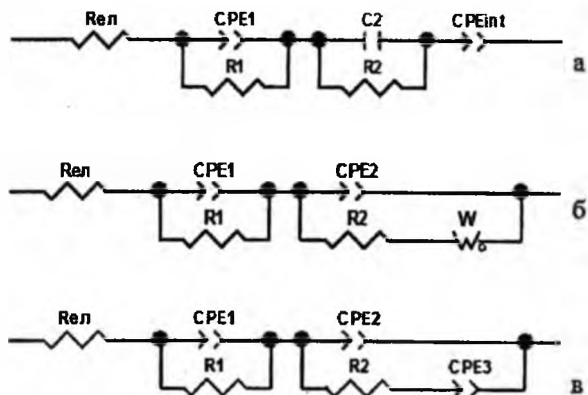


Рис. 7. ЕЕС, що відображають процес струмоутворення за участю йонів літію.

Слід зазначити, що процес електрохімічного вкорінення йонів літію в ПВМ носить необоротний характер: для всіх ПВМ після першого циклу необоротна ємність становить понад 80 %, тоді як після другого циклу її значення зменшується в середньому до 50 %. При цьому значення зарядної ємності залишається практично незмінним, що пов'язане із протіканням оборотних електрохімічних процесів типу $xLi^+ + xe^- + C \rightarrow Li_xC$.

2.10. Додаткова інформація про перебіг електрохімічних процесів була одержана методом СЕІ. Електрохімічне джерело для досліджень було виготовлене на основі ПВМ, отриманого за температури карбонізації 1023 К. Для інтерпретації діаграм Найквіста (рис. 6) були використані еквівалентні електричні схеми (ЕЕС), які приведені на рис. 7.

Аналіз залежностей параметрів ЕЕС від ступеня інтеркаляції x дозволяє змодельовати електрохімічні процеси в ЛДС. Процес струмоутворення можна умовно розділити на 4 стадії. Перша стадія ($0 < x < 0,078$) відповідає процесу накопичення йонів літію на поверхні ПВМ та початку формування ПТШ (рис. 7, а). На другій і третій стадії ($0,078 \leq x < 0,141$) вся поверхня ПВМ покривається ПТШ і відбувається зростання його товщини (рис. 7, б). При значеннях $x > 0,141$ (рис. 7, в), поряд із процесами, що відбуваються на поверхні, має місце формування фаз вкорінення типу Li_xC за рахунок інтеркаляції йонів літію в об'єм частинок ПВМ (4 стадія).

На основі даних СЕІ було також визначено коефіцієнти електростимульованої дифузії йонів літію D . Аналіз зміни коефіцієнта дифузії D від ступеня вкорінення x (рис. 8) свідчить про його монотонний спадний характер як на початку процесу вкорінення ($0,025 < x < 0,078$), коли має місце співіснування на поверхні ПВМ ділянок, вільних від плівки ПТШ ($D_1 = 2 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ – крива 1), та покритих нею ($D_2 = 1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ – крива 2), так і за $x \geq 0,078$, коли поверхня ПВМ повністю покривається плівкою ПТШ, геометричні розміри якої під час зростання x також збільшуються ($D_3 = 2 \cdot 10^{-11} - 6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ – крива 3). Різкий спад значень D_1 і D_2 (на 2-3 порядки) на початковому етапі електрохімічного процесу відповідає формуванню приповерхневого шару, збагаченого вкоріненними йонами літію, електростатична взаємодія яких утруднює процес подальшої інтеркаляції.

Незначне зменшення параметра D_3 , яке відображається кривою 3, свідчить про стабілізацію процесу проникнення йонів літію в електродний матеріал. Для перевірки достовірності одержаних методом СЕІ значень коефіцієнта дифузії, його величина визначалась також методом гальваностатичного переривчастого титрування (ГСПТ). Проведені розрахунки підтвердили, що дійсно спостерігається зменшення значення D ($D_3 = 1,5 \cdot 10^{-8} - 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$) під час зростання ступеня інтеркаляції x .

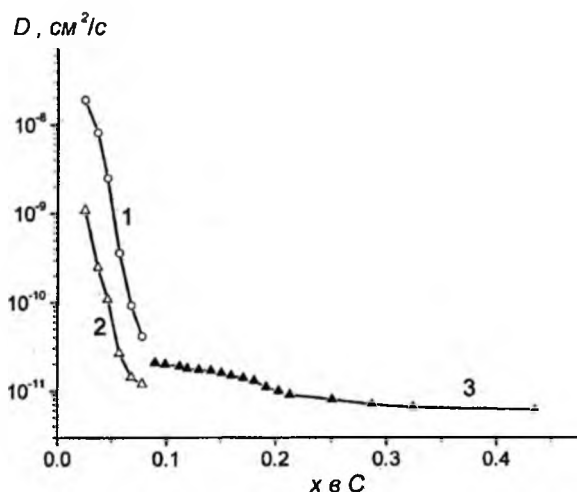


Рис. 8. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від ступеня інтеркаляції x під час їх вкорінення у ПВМ (1), плівку ПТШ (2) та у структуру ПТШ + ПВМ (3).

2.11. З'ясований вплив термічної модифікації та хімічного відмивання ПВМ, отриманого гідротермальною карбонізацією за температури 1023 K, на його структуру і морфологію та встановлено взаємозв'язок між умовами термічної модифікації (температура і час) і хімічної обробки (вид травника) на енергоємні параметри електродів на його основі. Досліджена також можливість використання ПВМ як анодів для вторинних ЛДС.

2.12. На основі даних МКХР (табл. 4) встановлено, що термічна модифікація вихідного матеріалу приводить до суттєвого збільшення питомої поверхні та розвитку пористої структури.

З'ясовано, що при $T_{\text{мод}} = 573 \text{ K}$ у зразках формується високодисперсна об'ємна фрактальна структура, що утворена вуглецевими нанокластерами, розмір яких становить $L_1 = 4\text{-}9 \text{ нм}$. Поряд з

нею виникає менш високодисперсна структура, яка сформована із кластерів розмірами $L_2 = 16\text{-}25 \text{ нм}$. Збільшення температури модифікації до 673 і 773 K приводить також до зростання об'єму пор та їх питомої поверхні. Під час тривалої термообробки (більше 2,5 год.) утворюються кластери радіусом $R_c = 12\text{-}16 \text{ нм}$, які, у свою чергу, сформовані із нанокластерів радіусом $r_c = 1,5\text{-}3 \text{ нм}$. Зростання тривалості модифікації приводить не тільки до збільшення розмірів вуглецевих наночастинок, але й до переходу від фрактальної до рівної поверхні поділу фаз, яка має розмірність $D_s = 2$.

Аналіз кривих інтенсивності розсіяння X-променів ПВМ, модифікованих за температури 873 K, свідчить також про розсіяння на міжфазній фрактальній поверхні. Характерно, що збільшення тривалості термообробки не змінює фрактальної розмірності поверхні ($D_s = 2,55\text{-}2,60$). Досліджувані матеріали також можна розглядати як двофазні пористі структури, що утворені з вуглецевих кластерів радіусом $R_c = 15\text{-}16 \text{ нм}$, які, у свою чергу, сформовані з нанокластерів радіусом $r_c = 2,0\text{-}2,5 \text{ нм}$, та порами з розвиненою фрактальною поверхнею. Значне зростання об'єму пор та питомої поверхні термічно модифікованих ПВМ підтверджується результатами низькотемпературної порометрії (табл. 5).

2.13. Із отриманих даних слідує, що термічна модифікація ПВМ приводить до значного зростання його питомої поверхні. Цей ефект найяскравіше виражений для температур 673 і 773 K, для яких дані величини збільшуються майже у 2 рази. Така ситуація пов'язана, насамперед, із частинним вигоранням приповерхневих шарів частинок вуглецю, що приводить до розкриття замкнутої пористості матеріалу. Дещо іншою є ситуація із розвитком мезопористої структури ПВМ. Якщо для зразків вуглецю, модифікованих за температур

Таблиця 4

Параметри пористої і фрактальної структури термічно модифікованих ПВМ

$t_{\text{мод}},$ ГОД.	$T_{\text{мод}} = 573 \text{ K}$			$T_{\text{мод}} = 673 \text{ K}$			$T_{\text{мод}} = 773 \text{ K}$			$T_{\text{мод}} = 873 \text{ K}$		
	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	D_v	D_s	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	D_v	D_s	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	D_v	D_s	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	D_v	D_s
0,25										777		2,6
0,5	785	2,7	2,2	634	2,4	2,8	665	–	2,5	788	–	2,55
0,75										853	–	2,6
1	729	–	–	657	–	2,7	774	–	2,4	847	–	2,6
1,5	805	2,5	2,3	694	–	2,4	767	–	2,2			
2	773	2,5	2,3	734	–	2,2	806	–	2,0			
2,5	755	2,55	2,7	832	–	2,1	915	–	2,0			
3	768	2,4	2,7	795	–	2,0	912	–	2,0			

Для вихідного матеріалу $S_n = 529 \text{ м}^2/\text{г}$; $D_v = 2,4$; $D_s = 2,6$.

Параметри пористої структури термічно модифікованих ПВМ

$T_{\text{мод}}, \text{K}$	$t_{\text{мод}}, \text{год.}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ext}}, \text{м}^2/\text{г}$	$\frac{S_{\text{micro}}}{S}, \%$	$V, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{meso}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\frac{V_{\text{micro}}}{V}, \%$	$d, \text{нм}$
вихідний	–	343	292	51	86	0,166	0,123	0,043	74	1,937
573	0,5	361	339	51	94	0,158	0,145	0,013	92	1,746
	1	443	425	18	96	0,179	0,174	0,005	97	1,620
	1,5	434	410	24	95	0,179	0,163	0,016	91	1,654
	2	439	418	21	95	0,180	0,166	0,014	92	1,643
	2,5	451	424	27	94	0,184	0,164	0,020	89	1,637
	3	450	423	27	94	0,188	0,168	0,020	89	1,672
673	0,5	433	380	53	88	0,175	0,165	0,010	84	1,752
	1	513	453	60	88	0,232	0,179	0,053	77	1,809
	1,5	542	478	74	88	0,260	0,191	0,069	73	1,917
	2	573	500	73	87	0,285	0,203	0,085	71	1,990
	2,5	614	504	110	82	0,398	0,205	0,193	52	2,595
	3	652	535	117	82	0,413	0,215	0,198	52	2,538
773	0,5	526	463	63	88	0,252	0,186	0,066	74	1,913
	1	623	522	101	84	0,354	0,211	0,143	60	2,274
	1,5	616	519	97	84	0,361	0,211	0,150	58	2,344
	2	653	550	103	84	0,384	0,223	0,161	58	2,350
	2,5	586	492	94	84	0,350	0,200	0,150	57	2,387
	3	479	404	75	84	0,294	0,165	0,129	56	2,459
873	0,25	465	411	54	88	0,217	0,165	0,052	76	1,867
	0,5	497	464	33	93	0,221	0,184	0,037	83	1,778
	0,75	464	441	23	95	0,194	0,172	0,022	87	1,672
	1	457	439	18	96	0,189	0,171	0,018	90	1,650

673 і 773 К, кількість та об'єм мезопор по відношенню до вихідного матеріалу зростає в декілька разів (від 0,043 см³/г до 0,198 см³/г), то модифікація за температур 573 і 873 К, навпаки, зумовлює їх зменшення (від 0,043 см³/г до 0,018 см³/г). Слід вважати, що температура 573 К є недостатньою для ефективного вигорання слабозв'язаних атомів вуглецю та злиття дрібних мікропор у мезопори. У той же час, під час модифікації за температури 873 К створюються значні градієнти температур в об'ємі зерен ПВМ, внаслідок чого відбувається трансформація їх структури, найбільш ймовірно, це зумовило ущільнення графенових шарів та зближення частинок одна до одної, що приводить до зменшення діаметру пор та спричиняє перехід мезопор у мікропори. На користь останнього свідчать і дані за визначення середнього діаметру пор,

згідно з якими його значення зменшується від 1,937 нм (вихідний зразок) до 1,650 нм ($t_{\text{мод}}=3$ год.).

Термічна модифікація ПВМ приводить також до змін у РПР. Найбільш помітні зміни характерні для зразків, модифікованих за температур 673 і 773 К впродовж 2-3 год.: поряд із максимумом в околі 1,4 нм, який відповідає мікропорам, з'являється відносно широкий пік (від 2,8 нм до 5 нм) із максимумом при 4 нм, що відповідає мезопорам, частка яких сягає до 50 %.

2.14. Порівняння даних МКХР та низькотемпературної порометрії дало можливість встановити, що найбільш суттєво термічна модифікація сприяє розвитку відкритої пористої структури за температур 673 і 773 К – частка відкритих пор α зростає від 65 до 82 %. Температура 573 К є недостатньою для ефективного формування мезопори-

стої структури (α зменшується до 55 %). Для зразків, модифікованих за 873 К, основною причиною зменшення параметра α (від 65 до 54 %) є ущільнення структури ПВМ. Це приводить як до збільшення мікропористості, так і до формування ультрамікропор та закриття частини відкритих пор. Збільшення температури модифікації ПВМ (573, 673 і 773 К) приводить також до зменшення їх питомої електропровідності (рис. 9). Це зумовлено розвитком мікро- і мезопористої структури. Поява значної кількості пор у частинках вуглецю збільшує кількість і величину бар'єрів для переносу заряду як у самій частинці, так і в контакті між частинками, що, у свою чергу, зумовлює зменшення їх питомої електропровідності. Іншою причиною зменшення питомої електропровідності є збільшення вмісту кисню на поверхні частинок вуглецю. Підтвердженням цього явища є результати мікрозондового аналізу хімічних первнів: у спектрах вихідного зразка виявлено карбон (88-94 ат. %), кисень (5-11 ат. %), силіцій (до 0,2 ат. %), калій (до 0,1 ат. %), натрій (до 0,3 ат. %), кальцій (до 0,3 ат. %), ферум (до 1,2 ат. %), магній (до 0,1 ат. %).

Під час збільшення температури і тривалості модифікації ПВМ відбувається зростання концентрації кисню на поверхні від 8 до 15 %; концентрація інших домішкових атомів практично не змінюється.

Для ПВМ, модифікованих за температури 873 К, питома електропровідність, навпаки, зростає (рис. 9, крива 4). Основною причиною цього явища є ущільнення та упорядкування структури матеріалу за рахунок переходу мезопор у мікропори, у результаті чого покращуються контакти між частинками. Гальваностатичні дослідження

дали можливість з'ясувати вплив термічної модифікації ПВМ на енергоємні параметри ЛДС з електродами на його основі (табл. 6).

Як видно з даних табл. 6, максимальні значення питомої ємності та енергії має електрохімічна система на основі ПВМ, модифікованих за температур 673 і 773 К впродовж 2,5 год. Під час їх використання в ЛДС величина питомої ємності та енергії зростає в 1,3 та 2,3 рази відповідно по відношенню до вихідного матеріалу.

2.15. Аналогічний взаємозв'язок між морфологічними параметрами ПВМ і величиною питомої ємності спостерігається під час дослідження процесів струмоутворення з використанням методу циклічної вольтамперометрії.

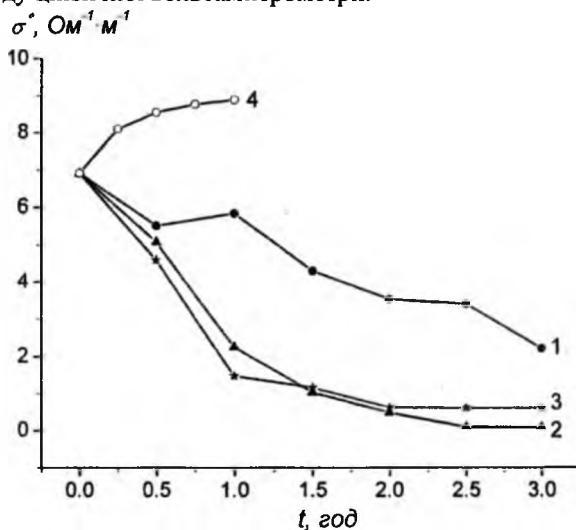


Рис. 9. Залежність питомої електропровідності ПВМ від тривалості модифікації за температур 573 (1), 673 (2), 773 (3) і 873 К (4).

Таблиця 6

Енергоємні параметри ЛДС на основі термічно модифікованих ПВМ

$t_{\text{мод}}$, год.	$T_{\text{мод}} = 573 \text{ К}$			$T_{\text{мод}} = 673 \text{ К}$			$T_{\text{мод}} = 773 \text{ К}$			$T_{\text{мод}} = 873 \text{ К}$		
	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n
0,25										0,479	1070	1249
0,5	0,308	687	423	0,297	664	452	0,470	1049	831	0,439	981	858
0,75										0,434	969	985
1	0,313	698	493	0,301	673	641	0,452	1010	800	0,421	941	785
1,5	0,367	820	597	0,324	724	705	0,432	966	1058			
2	0,304	678	586	0,439	980	971	0,649	1449	1297			
2,5	0,285	637	579	0,676	1511	1559	0,672	1500	1620			
3	0,348	778	654	0,556	1243	1337	0,504	1126	1257			

Розмірність питомої ємності C_n – мА·год./г; питомої енергії E_n – Вт·год./кг.
Для вихідного матеріалу $x = 0,51$; $C_n = 1138$ мА·год./г; $E_n = 690$ Вт·год./кг.

Найбільш суттєві зміни у кількості перенесеного заряду спостерігаються для ПВМ, що мають розвинену мезопористу структуру. Зокрема, за $t_{\text{мод}} = 2,5$ год. величина питомої ємності під час першого розряду зростає більш, ніж у 2,5 рази по відношенню до вихідного матеріалу, а її значення під час заряду ЛДС залишається практично незмінним. Необоротна ємність для даних матеріалів становить 65-80 %, причому її величина не корелює із значенням питомої поверхні та об'ємом пор ПВМ.

2.16. Для з'ясування особливостей кінетики процесу інтеркаляції йонів літію в термічно модифікований ПВМ ($T_{\text{мод}} = 673$ К, $t_{\text{мод}} = 2,5$ год.) проводили дослідження методом СЕІ. За результатами досліджень встановлено, що процес вкорінення йонів літію носить багатостадійний характер. За $0 < x < 0,187$ має місце формування ПТШ на поверхні частинок вуглецю. При подальшому збільшенні x відбувається зростання товщини плівки ПТШ і формування фаз типу Li_xC . ЕЕС, яка моделює електрохімічні процеси в досліджуваній системі, є аналогічною до схеми, наведеної на рис. 7а, проте, для кращого наближення теоретичної моделі до експериментальної, в ній ємність C_2 замінена елементом постійної фази ємнісного типу CPE_2 .

Слід зазначити, що найбільш суттєво змінюються параметри елементів ЕЕС (порівняно із параметрами схеми, що описують електрохімічні процеси в ЛДС на основі вихідного матеріалу), що відображають перенесення заряду у структурі частинок вуглецю – опір перенесення заряду та дифузійні обмеження зменшуються. Таким чином, розкриття внутрішньої пористості та утворення значної кількості мезопор у поєднанні з формуванням досконалого за структурою ПТШ (його опір на завершальній стадії вкорінення становить ~ 135 Ом·см² порівняно із 1,18 кОм·см² для вихідного матеріалу) створює більш сприятливі кінетичні умови для вкорінення йонів літію в модифікований ПВМ. Підтвердженням цього є також результати по визначенню коефіцієнта дифузії йонів літію D . Для модифікованого ПВМ, коефіцієнт дифузії йонів літію під час зростання ступеня інтеркаляції x зменшується також на 3 порядки ($D = 5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-11}$ см²/с), проте він є більшим у 2 рази порівняно з вихідним матеріалом. Розрахунок коефіцієнта дифузії методом ГСПТ дав близькі до вищенаведених результатів: значення цього коефіцієнту лежить в межах $9 \cdot 10^{-9} - 2,7 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

2.17. Щоб з'ясувати, яким чином впливає стан поверхні ПВМ (наявність на поверхні різного роду функціональних груп та неорганічних домішок і включень) на величину розрядної ємності ЛДС, була проведена хімічна обробка ПВМ, отриманого за температури карбонізації 1023 К, в хлоридній, флуоридній та нітратній кислотах. Як видно із результатів МКХР, наведених у табл. 7, найбільш суттєво на пористість вихідного зразка

впливає хімічна обробка нітратною кислотою і в меншій мірі – флуоридною.

У результаті обробки оксигеновмісними та безоксигеновмісними кислотами питома поверхня ПВМ зменшується, а радіус пор, відповідно, зростає. Це пов'язано, насамперед, із травленням приповерхневого шару частинок вуглецю, що приводить до його вирівнювання, зменшення шорсткості (фрактальності) і переходу мікропор в мезопори. Для ПВМ, відмитого у хлоридній кислоті, питома поверхня, навпаки, зростає. Причиною цього, найбільш ймовірно, є те, що хлоридна кислота сильніше розчиняє домішкові атоми та інші сполуки поверхні ПВМ та слабше – приповерхневі ділянки вуглецю. На часткове вирівнювання поверхні вказують дослідження фрактальної структури ПВМ. Для всіх зразків фрактальна розмірність поверхні D , по відношенню до вихідного матеріалу зменшується. Крім цього, спостерігається формування об'ємних та поверхневих фрактальних структур у зразках, оброблених у хлоридній та флуоридній кислотах. Менші значення розмірності об'ємних фракталів (табл. 7) спостерігається в матеріалі, обробленого в хлоридній кислоті, що відповідає більш розвинутій пористій структурі. Зменшення параметрів пористої структури хімічно оброблених ПВМ підтверджується і результатами низькотемпературної порометрії (табл. 7). Хімічна обробка також зменшує частку відкритих пор у загальній пористості матеріалу: від 65 % до 32 % під час обробки хлоридною кислотою і до 8 % – плавиковою кислотою. Це пов'язано як із структурними перетвореннями в об'ємі і на поверхні частинок вихідного матеріалу, так і зі зменшенням концентрації функціональних груп на поверхні. За даними ІЧ-спектроскопії в спектрах ПВМ спостерігається як зменшення інтенсивності смуг, що відповідають валентним коливанням $O-H$ спиртових і фенольних груп на поверхні ПВМ (у ділянці 3000-3800 см⁻¹), деформаційним коливанням $C=O$ в $COOH$ -групах (1425 см⁻¹), валентним коливанням $C=C$ ароматичних кілець (1590 см⁻¹), так і зникнення смуг, що пов'язані, насамперед, із бічними деформаційними коливаннями $C-H$ -груп, розташованих на краях ароматичних площин (< 800 см⁻¹), коливаннями $=CH_2$ -груп (876 см⁻¹) та валентними $C-H$ коливаннями в асиметричних і симетричних CH_2 -групах (положення максимуму в околі 2925 і 2850 см⁻¹ відповідно). Зменшується також концентрація домішкових атомів: за даними мікрозондового аналізу первнів повністю видаляються атоми магнію, калію, натрію і кальцію, а кількість атомів силіцію і феруму зменшується до 0,1 ат. %.

2.18. За результатами гальваностатичних досліджень, хімічна обробка ПВМ приводить до зменшення питомої ємності C_n та енергії E_n . Після обробки ПВМ хлоридною, флуоридною і нітратною кислотами значення питомої ємності ПВМ

Параметри пористої і фрактальної структури хімічно оброблених ПВМ

Реагенти обробки	МКХР				Низькотемпературна порометрія				
	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$R_p, \text{ нм}$	D_v	D_s	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$R_p, \text{ нм}$
без обробки	529	1,9	2,4	2,6	343	292	0,166	0,123	1,937
<i>HCl</i>	626	2,2	2,10	2,25	202	109	0,102	0,045	2,029
<i>HF</i>	360	4,2	2,60	2,35	29	0	0,034	0	4,643
<i>HNO₃</i>	91	14,6	–	2,00	–	–	–	–	–

становить 700, 545 і 625 мА·год./г відповідно, а питомою енергією – 715, 450 і 470 Вт·год./кг відповідно. Основними причинами спаду розрядної ємності є зменшення питомої поверхні хімічно оброблених ПВМ і, як наслідок, ємності, затраченої на формування ПТШ, а також зменшення концентрації функціональних груп на поверхні ПВМ. За даними циклічної вольтамперометрії процес електрорхімічної інтеркаляції йонів літію є необоротним. Величина необоротної ємності після першого циклу становить 86 % (для *HCl*), 87 % (для *HF*) і 93 % (для *HNO₃*). На наступних циклах заряд / розряду її величина зменшується. Величина оборотної ємності залишається незмінною.

Оцінка коефіцієнта дифузії йонів літію в хімічно оброблених ПВМ методом ГСПТ дала наступні результати. Для матеріалів, оброблених хлоридною і флуоридною кислотами, величина D під час зростання ступеня інтеркаляції знаходиться в межах $4 \cdot 10^{-9}$ – $3 \cdot 10^{-11}$ та $2 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-11}$ см²/с відповідно. Після обробки нітратною кислотою коефіцієнт дифузії на початковій стадії вкорінення зменшується приблизно на порядок і становить $4 \cdot 10^{-10}$ см²/с. На завершальному етапі його значення дорівнює $2 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

2.19. Для з'ясування можливості використання ПВМ як анодів вторинних ЛДС, були сформовані лабораторні джерела струму в корпусах типорозміру CR2016. Як електроліт використовували 1 М розчин *LiPF₆* у суміші розчинників – етиленкарбонат / диметилкарбонат / диетиленкарбонат у співвідношенні 1 : 1 : 1. Густина струму становила $C/20$ (де $C = 372$ мА·год./г). Для дослідження були вибрані ПВМ, карбонізований за температури 1023 К, та термічно модифікований ($T_{\text{мод}} = 673$ К, $t_{\text{мод}} = 2,5$ год.) і хімічно оброблений ПВМ. Встановлено, що для всіх зразків при першому розряді питома ємність перевищує 450 мА·год./г. Починаючи з другого циклу, як зарядна, так і розрядна ємності різко зменшуються до 130–250 мА·год./г, проте гістерезис між зарядною і розрядною кривими зменшується, що вказує на поступову стабілізацію структури електрода і його перебудову в процесі циклювання. Із результатів заряд / розрядних досліджень також витікає, що величина необоротної ємності все ще залишається високою (від

110 мА·год./г для ПВМ, обробленого флуоридною кислотою, до 419 мА·год./г для ПВМ, обробленого нітратною кислотою).

Основною причиною, що приводить до значної необоротної ємності, є формування пасивуючої плівки ПТШ. Очевидно, чим більшою є питома поверхня ПВМ, тим більше витрачається заряду на формування ПТШ. Зокрема, для карбонізованого ПВМ, значення питомої поверхні якого становить 343 м²/г, необоротна ємність дорівнює 207 мА·год./г (36 %), тоді як для термічно модифікованого ПВМ з питомою поверхнею 586 м²/г – 375 мА·год./г (59 %). Із результатів досліджень також витікає, що питома ємність, починаючи з другого циклу, зменшується майже у два рази. При подальшому циклюванні відмінність у значеннях зарядної і розрядної ємності зменшується, а кулонівська ефективність перевищує 95 %. Найменше значення необоротної ємності має вторинне ЛДС на основі ПВМ, обробленого у флуоридній кислоті – після 93 заряд / розрядних циклів її величина становить 66 %. Найбільше значення необоротної ємності характерне для термічно модифікованого – 86 % (85 циклів) та обробленого нітратною кислотою – 91 % (90 циклів) ПВМ. Таким чином, тривале циклювання не приводить до зміни заряд-розрядних характеристик електрода, що вказує на високу стабільність електрохімічних характеристик анодних матеріалів на основі ПВМ та можливість їх використання в літій-йонних джерелах струму.

Висновки

1. Встановлений взаємозв'язок між технологічними умовами отримання ПВМ і його кристалічною структурою, морфологією та фрактальною будовою. З'ясовано, що у діапазоні температур карбонізації вихідної сировини 873–973 К значення питомої поверхні, отримані методами МКХР і низькотемпературної порометрії, співпадають, що вказує на домінування у даних зразках відкритої пористості (частка відкритих пор становить близько 100 %). Під час збільшення температури карбонізації від 1073 до 1173 К частка відкритих пор

зменшується до 72 і 36 % відповідно, а за температур 1273-1373 К становить 6,3-4,9 %.

2. З'ясовано, що структура вуглецевого матеріалу на першому найнижчому структурному рівні утворена масовими фрактальними агрегатами, сформованими з первинних вуглецевих нанокластерів розміром 2,7-4,8 нм, та поверхневими фрактальними агрегатами. Збільшення температури карбонізації приводить до зменшення масової фрактальної розмірності ($D_v=2,65-2,00$) та збільшення поверхневої фрактальної розмірності поверхневих фракталів ($D_s=2,10-2,60$), які формують загальну структуру пор. При цьому поверхнева фрактальна розмірність відкритої пористої структури зменшується ($D_s = 2,57-2,17$), що вказує на утворення практично рівної (нефрактальної) поверхні.

3. Термічна модифікація ПВМ приводить до збільшення об'єму і площі поверхні пор. За температур модифікації 673 і 773 К впродовж 2-3 год. внаслідок розширення та злиття мікропор спостерігається інтенсивне утворення мезопористої структури, частка якої становить до 50 % від загального об'єму пор, а максимум у розподілі пор за розмірами знаходиться в околі 4 нм. При цьому отриманий матеріал, залежно від температури модифікації, сформований вуглецевими кластерами радіусом 7-13 нм, що складаються із нанокластерів радіусом 1,5-3 нм. Збільшення тривалості модифікації приводить як до збільшення розмірів вуглецевих наночастинок і фрактальних кластерів, так і зумовлює перехід від фрактальної до рівної поверхні поділу ($D_s = 2$).

4. Збільшення температури карбонізації ПВМ, отриманого із рослинної сировини, приводить до зростання ступеня графітизації, в результаті чого його питома електропровідність зростає на 6 порядків. Термічна модифікація за температур 573, 673 і 773 К зумовлює зменшення провідності ПВМ у 3-80 разів за рахунок значного розвитку мікро- і мезопор, які збільшують число і величину бар'єрів для переносу заряду як у самій частинці, так і на контакті між частинками, а також збільшують вміст хімічно зв'язаного кисню на поверхні частинок ПВМ у середньому від 8 до 15 %.

5. Показано, що процес електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ носить багатостадійний характер. У діапазоні напруг 3,2-0,5 В електрохімічні процеси пов'язані з формуванням ПТШ, який, за даними X-променевого дифрактометричного аналізу, відповідає фазі LiF (просторова група $Fm\bar{3}m$). За напругами, менших за 0,5 В, відбувається формування неперервного ряду нестехіометричних сполук вкорінення типу Li_xC згідно реакції: $xLi^+ + xe^- + C \rightarrow Li_xC$. Встановлено, що значення питомої ємності на першому етапі корелює з величиною питомої поверхні ПВМ, а на другому – із розмірами нанокластерів, з яких сформовано ПВМ.

6. Встановлено, що максимальне значення питомої ємності (1138 мА·год./г) має електрохімічна система на основі ПВМ, одержаного за температури карбонізації 1023 К. Термічна модифікація цього матеріалу за температур 673 і 773 К впродовж 2,5 год. дозволяє підвищити питому ємність на 30 % за рахунок суттєвого зростання його питомої поверхні і, як наслідок, збільшення частки заряду, витраченого на формування ПТШ.

7. З'ясовано кінетичні особливості перебігу електрохімічних процесів у ЛДС на основі вихідного та термічно модифікованого ПВМ у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц, запропоновано еквівалентні електричні схеми, які дозволяють задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому частотному діапазоні. Отримано залежності параметрів еквівалентної схеми від рівновагового потенціалу (складу) Li_xC -електроду. Розраховано коефіцієнт дифузії йонів літію в електродному матеріалі, значення якого лежить у межах $10^{-8}-10^{-12}$ см²/с. Достовірність цих даних підтверджується результатами гальваностатичного переривчастого титрування, згідно з якими дана величина під час зростання ступеня інтеркаляції зменшується від 10^{-8} до 10^{-11} см²/с.

8. На основі ПВМ сформовано вторинні ЛДС у корпусах типорозміру CR2016, зарядна ємність яких за струмом $C/20$ зберігається на рівні 150 мА·год./г впродовж більш, ніж 90 заряд / розрядних циклів.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше проведено комплексне дослідження процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ, отриманий із рослинної сировини (кісточка абрикосу), та встановлено закономірності впливу режимів отримання та подальшої термохімічної модифікації ПВМ на його структурні, морфологічні та електропровідні властивості, а також питомі енергоємні параметри ЛДС на його основі.

2. Вперше з'ясовано, що зростання температури карбонізації приводить до зменшення масової фрактальної розмірності від 2,65 до 2,00 та збільшення загальної поверхневої фрактальної розмірності від 2,10 до 2,60. При цьому поверхнева фрактальна розмірність відкритої пористої структури зменшується від 2,57 до 2,17, що вказує на формування практично плоскої (нефрактальної) поверхні. Термічна модифікація ПВМ у температурному інтервалі 573-873 К впродовж 0,25-3 год. приводить до збільшення розмірів вуглецевих наночастинок і фрактальних кластерів, а також зменшення шорсткості його поверхні.

3. Встановлена залежність між енергоємними параметрами ЛДС, виготовлених на основі ПВМ, та його структурою і морфологією. Підібрано оптимальні режими отримання та модифікації ПВМ ($T_{карб} = 1023$ К, $T_{мод.} = 623$ К, $t_{мод.} = 2,5$ год.),

при яких електрохімічна система $C/1M LiBF_4$ (γ -бутиролактон)/Li має максимальне значення питомої ємності ($C_{\text{max}} = 1510 \text{ mA}\cdot\text{год./г}$).

4. З'ясовано, що зростання ступеня графітазації вуглецевого матеріалу під час збільшення температури карбонізації від 873 до 1373 К зумовлює зростання питомої електропровідності більш, ніж на 6 порядків. Термічна обробка ПВМ за температури 573, 673 і 773 К в атмосфері повітря, внаслідок інтенсивного утворення мікро- і мезопор та формування на поверхні частинок з $\equiv C-OH$ і $\equiv C=O$ груп, приводить до зменшення питомої електропровідності в 3-80 разів.

5. Досліджено кінетику електрохімічного вкорінення йонів літію в ПВМ та з'ясовано багатостадійний характер цього процесу. У діапазоні напруг до 0,5 В електрохімічні процеси пов'язані з деструкцією електроліту та утворенням на поверхні частинок вуглецю плівкової фази LiF (просторова група $Fm\bar{3}m$). При менших напругах відбувається формування сполук вкорінення типу Li_xC згідно реакції: $xLi^+ + xe^- + C \rightarrow Li_xC$.

Практичне значення отриманих результатів

1. Результати комплексного дослідження фрактально-пористої структури ПВМ, сформованої під впливом термохімічної модифікації, можуть бути використані у промисловому виробництві вуглецю, що має наперед задані властивості.

2. Визначено оптимальні умови отримання та термохімічної модифікації нанопористих ВМ, які забезпечують високі енергетичні параметри електродів ЛДС.

3. Сформовано лабораторні зразки літєвих джерел електричної енергії на основі нанопористого ВМ, які витримують більше 90 заряд/розрядних циклів струмом $C/20$ із збереженням зарядної ємності на рівні 150 $\text{mA}\cdot\text{год./г}$.

4. Результати досліджень можуть бути використані під час викладання спеціальних курсів циклу "Фізика і хімія поверхні", "Електрохімія", "Адсорбція і пориста структура твердих тіл", "Хімія наноматеріалів" тощо.

Література

1. Н.І. Нагірна, Електрохімічна інтеркаляція йонів літію у нанопористий вуглецевий матеріал (Дис. на здобуття наук. ступ. к.ф.-м.н., Івано-Франківськ, 2013).
2. В.І. Мандзюк, Ю.О. Кулик, Н.І. Нагірна, І.А. Климишин, І.М. Будзуляк, Фізика і хімія твердого тіла, 14 (1), 154 (2013).
3. В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Н.І. Нагірна, Б.І. Рачій, Фізична інженерія поверхні, 11 (1), 112 (2013).
4. В.І. Мандзюк, Ю.О. Кулик, Н.І. Нагірна, І.П. Яремій, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (3), 616 (2012).
5. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Ю.О. Кулик, Р.П. Лісовський, Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наукових праць. Фізика. Електроніка, 2 (1), 85 (2012).
6. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, В.В. Стрельчук, С.І. Будзуляк, І.М. Будзуляк, І.Ф. Миронюк, Б.І. Рачій, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (1), 94 (2012).
7. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, Р.І. Мерена, Вісник національного університету "Львівська політехніка". Електроніка, (708), 84 (2011).
8. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Східноєвропейський журнал передових технологій, 4/8 (64), 42 (2013).
9. V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, V.A. Povazhnyi, L.V. Golovko, V.I. Rachiy, Матеріали XIII Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем" (Івано-Франківськ, 2011), С. 171.
10. N.I. Nagirna, V.I. Mandzyuk, V.I. Rachiy, Materials of the mediterranean-east-europe meeting "Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)" (Uzhgorod, 2011), P. 198.
11. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012), С. 392.
12. Н.І. Нагірна, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій, Р.І. Мерена, Матеріали XII Міжнародної конференції "Фундаментальні проблеми преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Краснодар, 2012), С. 188.
13. V.I. Mandzyuk, I.M. Budzulyak, N.I. Nagirna, V.I. Rachiy, Матеріали XIV Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем" (Івано-Франківськ, 2013), С. 226.

Нагірна Надія Іванівна – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

Мандзюк Володимир Ігорович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки.