

Б.І. Рачій

Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю

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

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

Досліджено енергетику і 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 см³/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.

B.I. Rachiy

Morphology and Electrochemical Properties of Thermal Modified Nanoporous Carbon

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

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 cm³/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.

Стаття поступила до редакції 25.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Енергетика та 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 електроду та ємністю ПЕШ як функції електродного потенціалу.

Однією з головних особливостей кінетики електродних процесів у електрохімічних

конденсаторах (ЕК) є їх відмінність від кінетики хемічних реакцій у гальванічних елементах та характеру залежності від потенціалу електроду, коли необхідно враховувати адсорбцію йонів у ПЕШ та локальний розподіл потенціалу в шарі 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 у процесі отримання і модифікації матеріалу електроду досягати такого стану його поверхні, який би не приводив до редокс-реакцій

на межі розділу електрод – електроліт. У якості такого матеріалу найбільш часто використовують високопористий вуглець, який, будучи дешевим і доступним, у той же час є хемічно стійким до більшості електролітів. Ці та низка інших переваг (висока провідність, велика питома поверхня тощо) є причиною значного наукового і практичного інтересу до нанопористого вуглецю як електродного матеріалу для електрохімічних конденсаторів та літєвих джерел електричної енергії.

У зв'язку з цим актуальним є дослідження впливу умов отримання та модифікації пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) на стан і структуру розвинутої поверхні, та, відповідно, і на ефективне розмежування зарядів у ПЕШ та кінетику електродних процесів на межі розділу нанопористий вуглець – електроліт.

Під сучасну пору не існує адекватної реальним процесам моделі, яка би враховувала поведінку йонів і електронів під час процесів заряду – розряду ПЕШ, а наявні теорії часто-густо не узгоджуються з експериментальними даними для широкого діапазону концентрацій йонів 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, встановлення закономірностей поведінки системи зарядів в околі ПЕШ є важливою науковою проблемою та практичним завданням, на розв'язання та вирішення яких спрямована дана робота.

Критичний огляд літературних джерел інформації дозволив висвітлити загальний стан досліджуваної теми, розглянути методи та технологічні умови отримання нанопористого вуглецю для електродів конденсаторів, що працюють за принципом заряд – розряду ПЕШ, розглянути вплив умов отримання та подальшої модифікації вуглецевого матеріалу на його електрохімічні властивості, висвітлити основні механізми утворення ПЕШ та моделі, які описують їх функціонування. Проаналізована макрокінетична теорія процесів в електрохімічних системах конденсаторного типу показала, яку роль мають відігравати пористі вуглецеві матеріали при створенні електродів ЕК. Представлені дані про основні енергетичні параметри електрохімічних конденсаторів та їх залежність від структурних особливостей ПВМ та електроліту дозволили зробити висновок про неповноту літературних даних щодо використання сировини рослинного походження для отримання вуглецевого матеріалу з його подальшою термічною модифікацією для електродів електрохімічних конденсаторів, та вказати шляхи покращення енергоємнісних характеристик ЕК, сформованих на його основі.

Мета роботи полягала у встановленні закономірностей кінетичних процесів на межі розділу фаз нанопористий вуглецевий матеріал – електроліт у залежності від стану розвинутої поверхні, яка формувалася шляхом оптимізації умов його отримання та модифікації.

Для досягнення вказаної мети ставилися наступні завдання:

1. З'ясувати вплив технологічних факторів на співвідношення між ємністю і провідністю електрохімічної конденсаторної системи, сформованої на основі отриманого вуглецевого матеріалу.
2. Оптимізувати умови отримання нанопористого вуглецевого матеріалу з великою площею питомої поверхні для електродів електрохімічних конденсаторів.
3. Дослідити особливості морфології поверхні та розподілу пор за розмірами вихідного та термічно модифікованого нанопористого вуглецю.
4. Виявити механізми кінетики електродних процесів в околі ПЕШ у системі нанопористий вуглець – електроліт.
5. Створити електрохімічні системи конденсаторного типу та дослідити їх експлуатаційні характеристики.

Об'єкт дослідження – енергетика та кінетика електродних процесів на межі розділу нанопористий вуглецевий матеріал – електроліт.

Предмет дослідження – вплив умов одержання та модифікації нанопористого вуглецю на його структуру, електрохімічні властивості та кінетику електродних процесів на межі нанопористий вуглець – електроліт.

I. Експериментальна частина

Методи дослідження: імпедансна спектроскопія, вольтамперометрія, хронопотенціометрія, електронна мікроскопія, резистометрія, мікрозондова аналіза, малокутова X-промінева дифрактометрія, вторинна йонна мас-спектрометрія (ВІМС), інфрачервона спектроскопія, методи диференціально-термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГ) аналізів, відповідне програмне забезпечення для математичної обробки результатів експерименту. Реалізована методика гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари $(12 \div 15) \cdot 10^5$ Па з її подальшою термічною активацією. Дослідження зміни маси та енергії у формі тепла вуглецевих матеріалів внаслідок нагрівання проводили на синхронному термічному аналізаторі («STA 449 Jupiter» фірми «NETZSCH»).

1. Для дослідження характеристик нанопористого вуглецю безпосередньо у процесі його отримання з вихідної сировини були використані методи диференціально-термічної (ДТА) та термогравіметричної аналізи (ТГ). Особливості

змін маси та енергії у формі тепла некарбонізованих та карбонізованих матеріалів внаслідок нагрівання досліджувалися у температурному інтервалі 300–1300 К, при різних швидкостях нагріву.

2. Структурні перетворення вуглецевих матеріалів, ініційованих термічною модифікацією, досліджувалися методом малокутового X-променевого розсіювання (МКХР). Зйомка проводилася у режимі багатокрокового сканування у діапазоні кутів розсіяння від 0,03° до 4,0°. Для опису довільного числа взаємозв'язаних структурних рівнів використано рівняння:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n \left\{ G_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{(g_i)}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{(g_{i+1})}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{q} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{q R_{(g_i)}}{\sqrt{6}}\right) \right]^3 \right)^{-P_i} \right\}, \quad (1)$$

де G_i – коефіцієнт при співвідношенні Гінє для i -го рівня;

B_i – коефіцієнт при члені Порода для степеневі залежності логарифму інтенсивності від логарифму хвильового вектора;

P_i – експонента, яка визначає фрактальну розмірність агрегатів i -го рівня (для поверхневих фракталів $3 < P_i < 4$; для масових фракталів $1 < P_i < 3$);

$R_{(g_i)}$ – радіус обертання фрактального агрегату i -го рівня;

$R_{(g_{i+1})}$ – радіус обертання фрактального агрегату $(i+1)$ рівня.

Попередня обробка кривих МКХР проводилася з використанням комплексу програм FFSAXS.

3. Визначення структурно-адсорбційних характеристик матеріалів проводили за допомогою адсорбції азоту за температури $T = 77$ К на автоматичному сорбтометрі «Quantachrome Autosorb (Nova 2200e)». Зразки заздалегідь дегазували в потоці гелію за 453 К протягом 20 год. Обрахунок ізотерм адсорбції дав змогу отримати розподіл пор за розмірами, питомою площею поверхні та питомий об'єм пор.

4. Мікроскопічні дослідження проводилися на скануючому електронному мікроскопі «JSM-6490 LV» фірми «JEOL». Прискорююча напруга становила 20–30 кВ, струм пучка 7 нА.

5. Аналіза елементного складу поверхні зразків проводилася за допомогою енергодисперсійного спектрометра «INCA Energy 350 Premium» з кремнієвим дрейфовим детектором та спектрометром з хвильовою дисперсією «INCA Wave 500», які входять у комплектацію мікроскопа.

6. Визначення елементного складу ПВМ також проводилося методом вторинної йонної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі «МС-7201»

з йонним джерелом типу Пеннінга, що забезпечувало первинний йонний струм іонів Ar^+ з енергією 3–5 кеВ і густиною ~ 5 мкА/мм².

7. Стан поверхні ПВМ досліджували методом ІЧ-спектроскопії (прилад «FT-IR Thermo Nicolet») у режимі відбивання. Зразки являли собою суміш вуглецевого матеріалу + КВг у співвідношенні 1:100.

8. Питомий електроопір вуглецевих матеріалів, отриманих за різних температур карбонізації, досліджувався при різних тисках пресування.

9. Потенціодинамічні, хронопотенціометричні та імпедансні вимірювання конденсаторних систем з електродами на основі термічно модифікованого ПВМ проводилися з використанням спектрометра «Autolab PGSTAT/FRA-2» (Голляндія) у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц.

10. З метою дослідження залежності питомої ємності від швидкості протікання процесу заряду – розряду ПЕШ використано метод вольтамперометрії. Отримання циклічних вольтамперограм дало можливість розрахувати питому ємність C_{num} досліджуваних вуглецевих матеріалів за формулою:

$$C_{num} = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{s m}, \quad (2)$$

де ΔI – різниця струмів анодної і катодної гілок вольтамперограми;

s – швидкість сканування;

m – активна маса електрода.

11. Електрохімічне вкорінення іонів літію у досліджувані матеріали здійснювалося у триелектродних скляних чарунках із розділеними катодним і анодним просторами у гальваностатичних умовах. Катод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу та струмопровідної добавки, яку наносили на нікелеву сітку розміром 10×5 мм² і пресували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовляли із літєвої фольги шляхом пресування останньої на нікелеву сітку. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні, який забезпечує водночас хемічну та електрохімічну стійкості анод-катодної пари у процесі всієї роботи чарунки. Рівноваговий електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літєвого електроду порівняння становив 3,2–3,4 В. Вкорінення літію проводили у гальваностатичному режимі, розрядний струм становив 10 мкА.

II. Результати та обговорення

2.1. Результати впливу термічної модифікації на структурні зміни нанопористих вуглецевих матеріалів. Досліджуваний ПВМ отримували у декілька етапів, які полягали у

карбонізації вихідної сировини, хемічній відмивці її від мінеральних домішок та золи в концентрованій соляній кислоті, промивці в дистильованій воді до нейтрального рН, відмивці в 30 % нітратній кислоті та промивці в дистильованій воді до нейтрального рН. Промитий таким чином активований вуглець висушували та проводили термічну обробку для розкриття внутрішньої пористості та 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 1173 К, який піддавався термічній модифікації за температури 673 К. Тому, для наступних досліджень вибирався вуглецевий матеріал, який піддавався термічній модифікації протягом: 0 хв. (ВКМ) – вихідний вуглецевий карбонізований матеріал; 90 хв. (ПВМ1); 120 хв. (ПВМ2); 150 хв. (ПВМ3); 180 хв. (ПВМ4).

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

Обрахунок ізотерм адсорбції (рис. 1, а) дав змогу отримати розподіл пор за її радіусами для кожного зразка (рис. 1, б). Аналіза розподілу пор за розмірами свідчить, що при збільшенні часу термічної обробки від 0 до 180 хв. за $T=673$ К зростає кількість нанопор з радіусом 1,5 – 2,5 нм. Отже, зміна часу термічної модифікації дає можливість контролювати структурно-адсорбційні характеристики вуглецевих матеріалів.

Методами ДТА і 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 енергії у формі тепла відбувається до температури 850 К (рис. 2, а, крива 2). Дане явище пояснюється утворенням функціональних груп за участі кисню (ОН, СООН), при якому відбувається виділення енергії у формі тепла. В інтервалі температур 850 – 870 К починають інтенсивно формуватися первинні пори, що супроводжується поглинанням енергії у формі тепла (ендотермічний процес на рис. 2, а, крива 2). При подальшому нагріванні змін на кривій ДТГ не фіксується.

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ)

Зразок	Час термо-обробки, хв.	Питома поверхня, м ² /г	Питома площа мікропор, см ² /г	Загальний питомий об'єм пор, см ³ /г	Питомий об'єм мікропор, см ³ /г
ВКМ	0	318	265	0,168	0,103
ПВМ1	90	681	616	0,332	0,247
ПВМ2	120	696	619	0,351	0,252
ПВМ3	150	725	655	0,362	0,266
ПВМ4	180	799	722	0,418	0,297

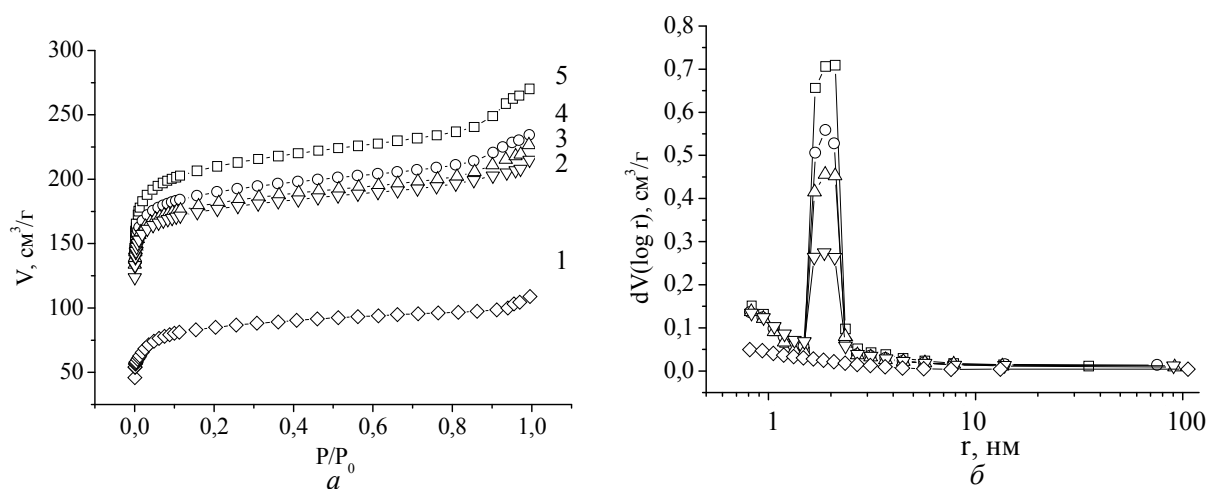


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту на вуглецевих зразках (а) та криві розподілу пор за радіусами (r) вуглецевих зразків (б): 1 – ВКМ (—◇—); 2 – ПВМ1 (—▽—); 3 – ПВМ2 (—△—); 4 – ПВМ3 (—○—); 5 – ПВМ4 (—□—).

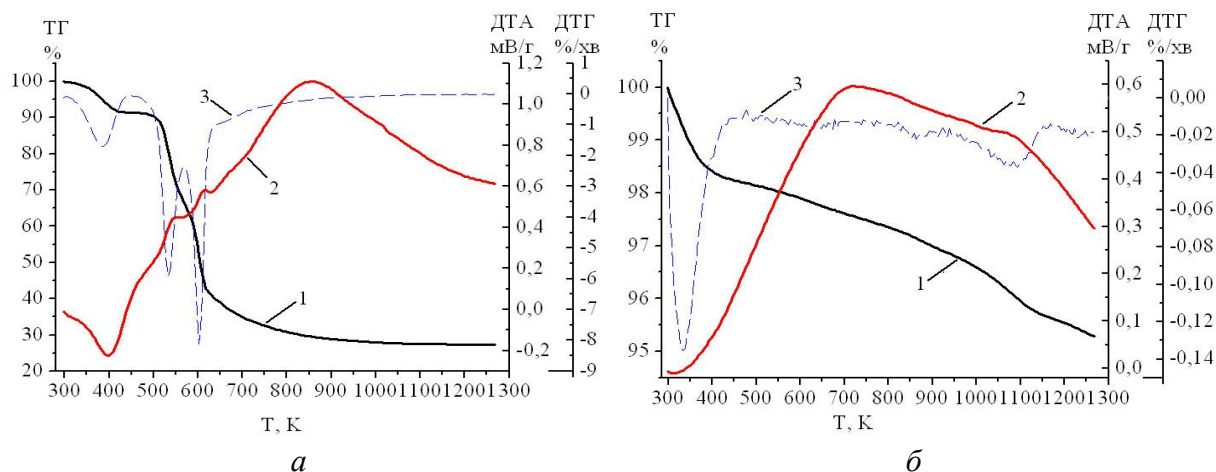


Рис. 2. Криві ТГ (1); ДТА (2); ДТГ (3) для вихідної сировини рослинного походження (а) та для карбонізованого вуглецю ВКМ (б).

Для обох зразків перший ендотермічний мінімум на кривій ДТА спостерігається у ділянці температур 320 – 400 К (рис. 2, а, б, крива 2) і пов'язаний із виділенням фізично сорбованої води, яка міститься в даних матеріалах. Крива ДТГ (рис. 2, а, б, крива 3) підтверджує втрату маси до 5 % у даному інтервалі температур. В інтервалі температур 400 – 700 К для зразка ВКМ термічні ефекти не виявляються. Втрати маси на 1,5 % (рис. 2, б, крива 1) обумовлена виділенням сорбованих газів, у результаті чого утворюються мікропори нерегулярної будови. Даний період активації характеризується переважно розкриттям замкнених пор та збільшенням питомого об'єму пор. Температурна ділянка 700 – 1300 К (рис. 2, б) характеризується поглинанням енергії і 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 із їх виділенням, відновлення сірки, яка присутня у вихідній сировині, а також структурні перетворення вуглецю з утворенням подвійних зв'язків.

Встановлено закономірності структурних змін, зумовлених температурною модифікацією на основі електронно-мікроскопічних досліджень та аналізу кривих МКХР.

На кривих МКХР (рис. 3) для ВКМ і ПВМ4 спостерігаються дві лінійні ділянки. Аналіза даних вказує 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 і фрактальною розмірністю 2,2 і 1,25. Це відповідає наявності у матеріалі первинних частинок із середнім значенням діаметра 12,5 нм і 13,9 нм (табл. 2).

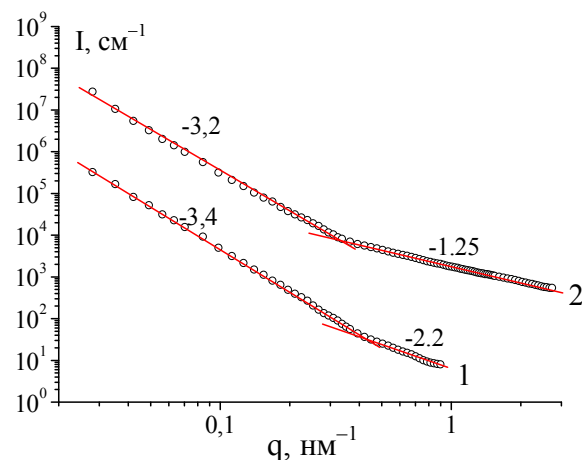


Рис. 3. Криві МКХР у подвійних логарифмічних координатах для ВКМ (1), ПВМ4 (2).

Структурні параметри, що отримані підгонкою уніфікованими функціями кривих МКХР досліджуваних матеріалів

Таблиця 2

Зразок	Рівень фрактальної агрегації	Тип фрактальної агрегації	s	D	d _s , 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 МКХР, у подвійних логарифмічних координатах; D – значення фрактальної розмірності.

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 камери (більше 500 нм) X-проміневого приладу.

Після карбонізації вихідної сировини вигорання органічного залишка призводить до утворення первинних нанопор, які характеризуються фрактальною розвиненою поверхнею. Під час проведення термічної модифікації у вихідному вуглецевому матеріалі утворюються розгалужені масово-фрактальні агрегати, 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 $\sim 0,4 - 4$ мкм. Спостерігаються «білі» включення, основним джерелом яких є Fe (в середньому 1,6 % ат.), кисень і залишки вигорілої золи. Дані включення (табл. 3) містять велику кількість кисню. Виявлена присутність також Na, Mg, Si, K, Ca, що зумовлено органічним походженням ВКМ. Проте, більша частина поверхні містить до ~ 92 % карбону з незначним вмістом кисню, а також домішок Na і K.

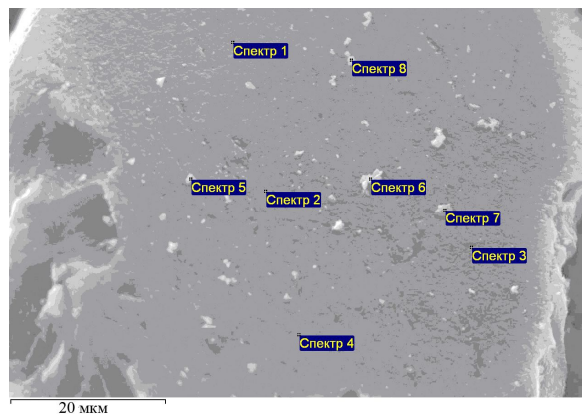


Рис. 4. Мікроструктура поверхні зразка ВКМ та ділянки, з яких одержані результати мікроаналізи.

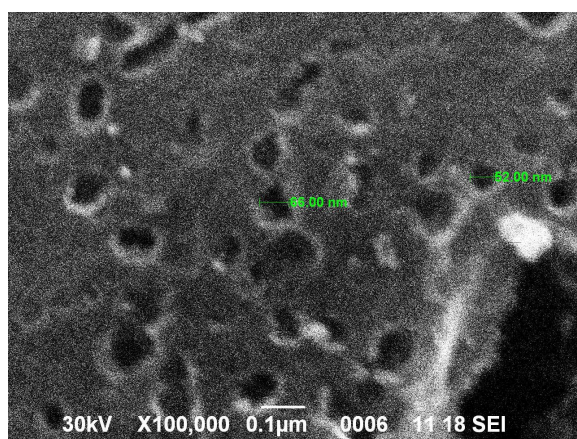
У вихідному ВКМ каркасної структури не спостерігалось, поверхня закрита і має тільки окремі виходи мікропор. Можна припустити, що утворення такого поверхневого шару відбувається в процесі отримання матеріалу внаслідок вигорання органічної частини та міграції решток органічних сполук по порах із зерен 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 хемічної обробки та температурної модифікації поверхня ВКМ очищається від органічного залишку, що призводить до збільшення пористості та

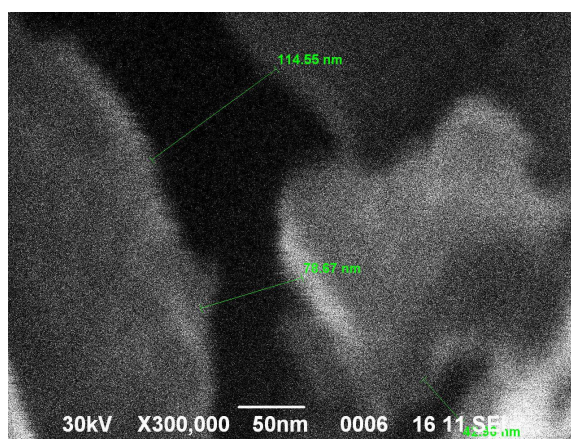
Таблиця 3

Точкова кількісна аналіза поверхні ВКМ

Спектр	Концентрація первнів, % ат.							
	C	O	Na	Mg	Si	K	Ca	Fe
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



а



б

Рис. 5. Мікроструктура поверхні зразка ПВМ4 [x100000 (а)]; [x300000 (б)].

утворення мікропор 2-3 нм. Можна припустити, що утворення такої структури відбувається в процесі нуклеації та термічному стисненні частинок, при цьому відбувається злиття двох або декількох пор в одну, а частина мікропор за рахунок зростання переходить у мезопори, змінюючи поверхню і об'єм пор. Наявність каркасної структури свідчить, що існує зв'язок між розмірами мікропор на поверхні і всередині структури вуглецевого матеріалу. При розгляді внутрішньої поверхні вуглецевих частинок видно, що вони пронизані нанорозмірними порами у вигляді конусів, середні розміри основи яких становлять 40-60 нм (рис. 5). З отриманих даних можна зробити висновок, що ПВМ4 має багаторівневу фрактальну структуру, а робоча активна поверхня розвинена всередині частинок вуглецю.

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

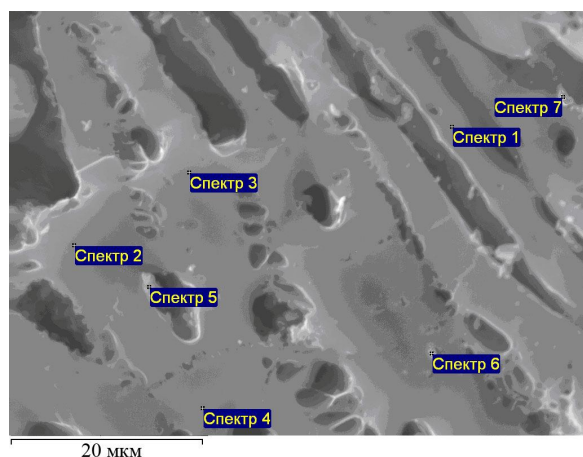


Рис. 6. Мікроструктура поверхні зразка ПВМ4 та ділянки, з яких одержані результати мікроаналізи.

Таблиця 4
Точкова кількісна аналіза поверхні ПВМ4

Спектр	Концентрація первнів, % ат.				
	C	O	Na	Si	Fe
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

Методом мас-спектрометричної аналізи визначено, що на поверхні вуглецевого матеріалу ВКМ адсорбуються групи CH_4 , OH , C_2H_4 , C_3H_8 , COOH , C_4H_8 , а також сполуки з сульфуром та іншими первнями, що виявлено також мікросондовою аналізою. Структура поверхні ПВМ4 порівняно з ВКМ видозмінюється, про що свідчить утворення груп CH (13 а.о.м.), CH_2 (14 а.о.м.), C_4H_5 (53 а.о.м.) і C_4H_6 (54 а.о.м.). Після термічної обробки зменшується кількість груп COOH (45 а.о.м.).

Для підтвердження наявності функціональних груп на поверхні ПВМ були проаналізовані ІЧ-спектри вихідного ВКМ та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів. Всі спектри характеризуються інтенсивними смугами поглинання у ділянці $3400\text{-}3500\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням O-H спиртової і фенольної груп. Мода 3450 см^{-1} , найбільш ймовірно, відноситься до коливань зв'язку O-H груп, що належать фізично адсорбованій воді. На всіх ІЧ спектрах присутні моди 2925 та 2850 см^{-1} , що відповідають за асиметричні та симетричні валентні C-H коливання у CH_2 групах. Наявність на поверхні вуглецевих зразків O-H груп підтверджується модою 1640 см^{-1} . При збільшенні часу термічної модифікації зростає інтенсивність моди 1455 см^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням CH_2 груп. Згідно аналізу коливних мод у діапазоні $1150\text{-}700\text{ см}^{-1}$ можна зазначити, що мода 1115 см^{-1} відповідає озонидам, 940 см^{-1} – за карбоксильні кислотні залишки, а моди в діапазоні $900\text{-}700\text{ см}^{-1}$ відповідають за C-H коливання фенольних груп.

Для покращення питомих енергетичних характеристик ЕК потрібно отримати матеріал електроду 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 $673\text{--}1373\text{ К}$, після чого отриманий вуглецевий матеріал подрібнювали до фракції $0,25\text{ мм}$ і вимірювали залежність електроопору від прикладеного тиску (рис. 7). Як видно з рис. 7, питомий опір залежить від прикладеного тиску пресування та температури карбонізації. При збільшенні температури карбонізації питомий опір повільно спадає, і відбувається різке його зменшення за $T = 1073\text{ К}$ із подальшим зменшенням при збільшенні температури.

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

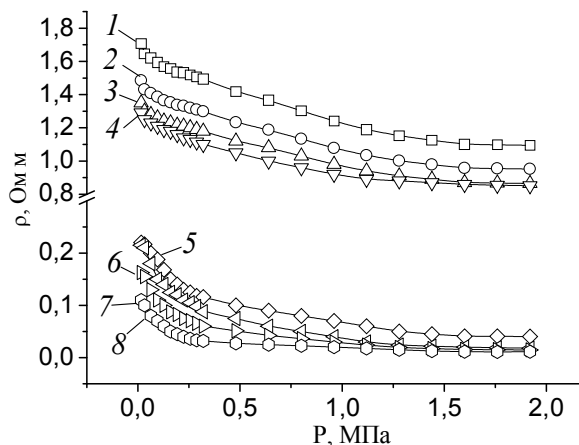


Рис. 7. Залежності питомого електроопору ВКМ, отриманого за температурами карбонізації T_k (К): 673 (1), 773 (2), 873 (3), 973 (4), 1073 (5), 1173 (6), 1273 (7), 1373 (8), від тиску пресування.

Вуглецевий матеріал, отриманий за температури карбонізації 1173 К, має оптимальні структурні характеристики для подальшої хемічної та термічної обробки. При подальшому підвищенні температури термообробки відбувається процес частинної 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 обумовлено зміною у 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 під час переносу електронів. Отже, оптимальним для пресування електродів є тиск 1,5 Мпа, оскільки при подальшому збільшенні тиску питомий опір залишається практично незмінним.

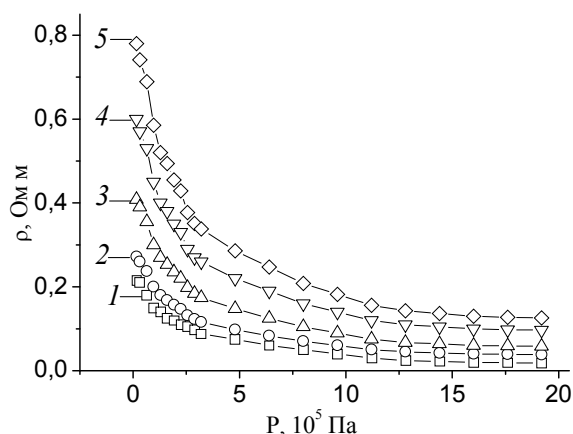


Рис. 8. Залежності електроопору для зразків: ВКМ (1), ПVM1 (2), ПVM2 (3), ПVM3 (4), ПVM4 (5) від тиску пресування.

Крім ПVM рослинного походження, для порівняння використовували вуглецеві матеріали, одержані з природнього донецького антрациту методом парогазової активації в киплячому шарі

за температури 1100–1200 К. Зразки відрізняються пористою структурою та площею питомої поверхні залежно від часу активації (табл. 5).

Таблиця 5

Структурно-адсорбційні характеристики вуглецевого матеріалу, отриманого із антрациту

Зразок	Питома поверхня, m^2/g	Загальний питомий об'єм пор, cm^3/g	Питомий об'єм мікропор, cm^3/g
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

2.2. Вивчення зв'язку між питомою ємністю вуглецевого матеріалу та площею питомої поверхні. Проведено дослідження електрохімічних процесів, що відбуваються на межі розділу ПVM – електроліт, з використанням методів імпедансної спектроскопії, вольтамперометрії та хронопотенціометрії.

Електролітом служив одномолярний розчин солі тетрафторборат тетраетиламонію в ацетонітрилі ($TEABF_4 - AC$) та одномолярний розчин солі тетрафторборату літію в γ -бутиролактоні ($LiBF_4 - ГМБ$). Електроди масою 0,005 г та площею $0,25 cm^2$ виготовлялися з досліджуваного матеріалу і опускалися в скляну чарунку з розчином електроліту, після чого проводилась герметизація чарунки. Всі операції по виготовленню чарунки проводилися в сухому боксі, осушеному P_2O_5 , в атмосфері аргону.

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

$$C_{num} = \frac{I \cdot t_{poz}}{\Delta U \cdot m}, \quad (3)$$

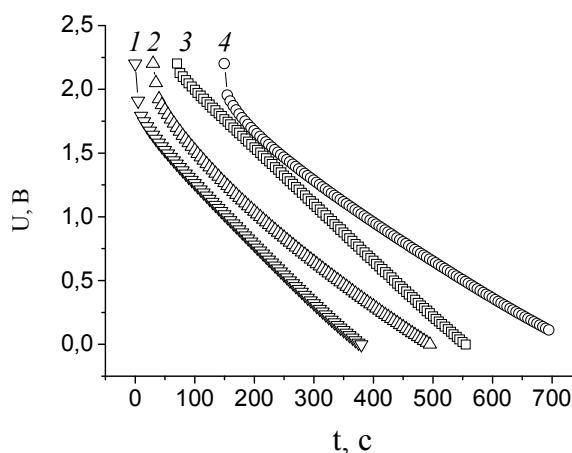


Рис. 9. Розрядні криві ЕК на основі вуглецевих матеріалів в електролітах: 1 – ПVM4($TEABF_4 - AC$); 2 – ПVM4($LiBF_4 - ГМБ$); 3 – A6($TEABF_4 - AC$); 4 – A6($LiBF_4 - ГМБ$).

та внутрішній опір, який визначається за стрибком потенціалу $\Delta U = 2IR$, в залежності від виду використовуваного електроліту. В табл. 6 подано середні значення питомої ємності вуглецевих матеріалів, які 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.

Таблиця 6
Величина питомої ємності ВМ у залежності від виду електроліту

Назва зразка	С _{пит.} , Ф/г	
	TEABF ₄ – АЦ	LiBF ₄ – 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

Вуглецеві матеріали, що містять електролітично недоступні мікропори (А2, А3 та ПВМ1, ПВМ2), характеризуються наявністю більшого внутрішнього опору та меншою питомою ємністю. ВМ, що отримані із 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.

Вольтамперограми відповідають типовим залежностям для електрохімічних конденсаторів (рис. 10). Хемічна 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. Всі зразки проявляють ідеальну поляризацію при швидкостях сканування, менших за 10 мВ/с.

Для вивчення електрохімічних процесів на межі розділу фаз ПВМ – електроліт використовували метод імпедансної спектроскопії. 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

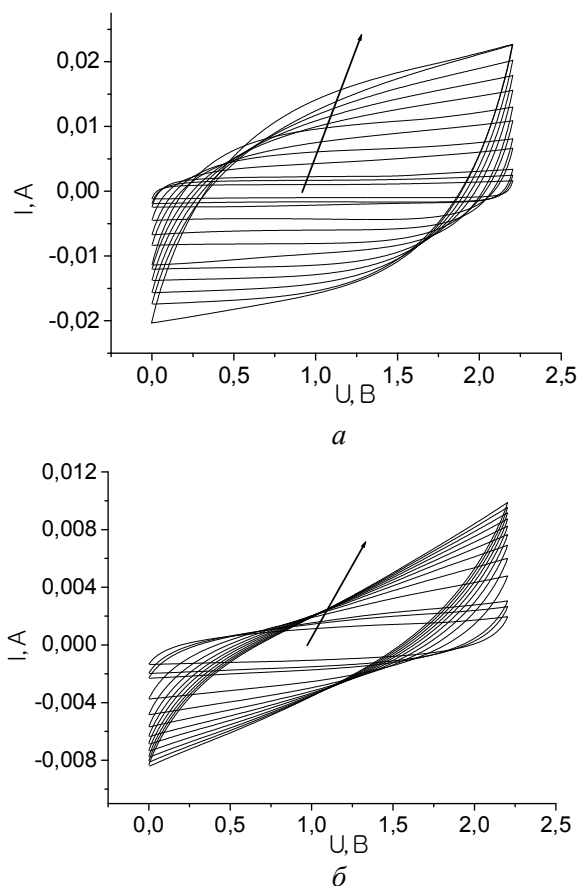


Рис. 10. Циклічні вольтамперограми ЕК, виготовлених на основі ПВМ: А6/(ТЕАВF₄ – АЦ) (а); ПВМ4/(ТЕАВF₄ – АЦ) (б). Швидкість сканування: 5, 8, 10, 20, 30, 40, 50 мВ/с (стрілочка вказує напрям збільшення швидкості).

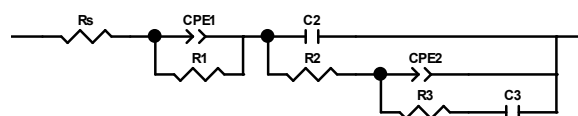


Рис. 11. Еквівалентна електрична схема для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи вуглецевий матеріал – органічний електроліт.

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 йонів електроліту до міжфазної межі електрод-електроліт. Елемент R_1 являє собою опір даного 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 йонів у робочих порах вуглецевого матеріалу (значення $n = 0,58$), R_3 – опору їх проникнення в робочі пори, C_3 – накопиченій ємності ПЕШ у порах.

Дослідження ВМ у 30 % водному розчині КОН проводилися у триелектродній електрохімічній чарунці. В якості робочого електроду 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, які отримані при потенціалі відкритого кола (–0,3 В) відносно електроду порівняння. Для всіх матеріалів у ділянці 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 $R||C$ – ланка, в якій R_0 регламентує швидкість фарадеївського процесу, C_0 – відображає паралельний процес накопичення маси продукту реакції.

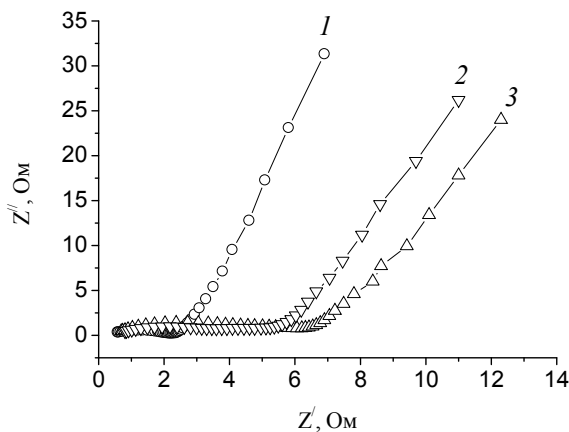


Рис. 12. Діаграми Найквіста зразків А6 (1), ПВМ4 (2), ПВМ3 (3).

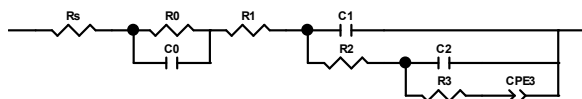


Рис. 13. Еквівалентна електрична схема для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи ПВМ – водний електроліт.

У даній 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, в яких утруднюється рух йонів електроліту і 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 годографу в низькочастотній ділянці імпедансу відповідає заряду ПЕШ.

Ємність ПЕШ у даному випадку визначатиметься за формулою:

$$C_{ПЕШ} = C_1 + C_2 + CPE_3. \quad (4)$$

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, вольтамперометрії та хронопотенціометрії.

Таблиця 7

Питома ємність вуглецевих матеріалів у 30 % водному розчині КОН

Матеріал	$C_{питт}$, 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 з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів під час вкорінення йонів літію у ПВМ використано метод імпедансної спектроскопії. Для моделювання експериментально одержаних діаграм Найквіста була запропонована еквівалентна схема, зображена на рис. 14. У даній електричній схемі $R(s)$ включає опір електроліту, контактів та підвідних проводів; $CPE(птш)$ – елемент постійної фази дифузійного типу, який описує утруднену дифузію йонів літію у поверхнево твёрдоелектролітному шарі (ПТШ); $R(птш)_1$, $R(птш)_2$ – 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_0 – елемент Варбурга, який описує лінійну напівскінченну дифузію йонів літію у вуглєці.

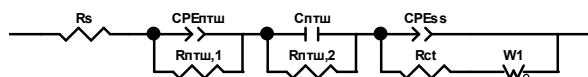


Рис. 14. Еквівалентна схема, яка моделює спектри імпедансу інтеркаляційного літій-вуглецевого електроду.

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, в 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 чарунок, виготовлених на основі ПВМ

Час термічної активації t , хв.	Питома ємність C_n , мА·год./г	Питома енергія E_n , Вт·год./кг
20	1250	2940
60	1485	3490
80	1520	3570
100	1590	3740
120	1325	3115
140	1265	2970

Висновки

1. Встановлено, 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 органічну сировину за температури 1173 К та термічно модифікувати отриманий матеріал за $T = 673$ К протягом 180 хв.

2. Карбонізований та термічно модифікований вуглецевий матеріал на першому, найнижчому структурному рівні, характеризуються наявністю масових фракталів розмірами 5,4 та 6,5 нм відповідно. Первинні частинки об'єднуються у поверхнево-фрактальні агрегати із фрактальною розмірністю 2,6 і 2,8 відповідно (розміри агрегатів перевищують 300 нм).

3. Термічна модифікація істотно не змінює фрактальної структури вихідного матеріалу, проте призводить до збільшення пористості, при цьому питомих об'єм мікропор зростає від 0,17 до 0,29 см³/г. Підвищення температури карбонізації вихідної сировини до 1173 К призводить до зменшення питомого електроопору вуглецевих матеріалів.

4. Найбільш придатним для створення електродів електрохімічних конденсаторів є нанопористий вуглець із питомою площею поверхні 800 – 1000 м²/г та, у залежності від використовуваного електроліту, відповідним розподілом між мікропорами (0,8 – 2 нм) та мезопорами (2 – 50 нм) всередині матеріалу при ідентичних інших характеристиках.

5. Значення енергетичних параметрів електрохімічних конденсаторів корелюють із величиною питомої поверхні досліджуваних матеріалів, об'ємом мікропор та розмірами йонів електроліту. Максимум питомої ємності 200 Ф/г у 30 % водному розчині КОН отримано для зразка з питомою поверхнею 800 м²/г та питомим

об'ємом мікропор 0,29 см³/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 поверхнею 980 м²/г та питомим об'ємом мікропор 0,17 см³/г, які складають 30 % загального об'єму пор.

6. Для електрохімічних джерел у системі Li – електроліт – вуглець максимальне значення питомої ємності 1450 мА·год./г та питомої енергії 3400 Вт·год./кг досягається при використанні вуглецю, карбонізованого за $T = 1173$ К та термічно модифікованого за $T = 773$ К протягом 100 хв. Дана 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 такій 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 рівновагового потенціалу (складу) Li_xC-електроду.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Запропонована та реалізована методика отримання нанопористого вуглецевого матеріалу з питомою поверхнею до 900 м²/г та оптимальними фізико-хімічними властивостями як електродного матеріалу електрохімічних конденсаторів.

2. Вперше показано, що для досліджуваних вуглецевих матеріалів оптимальним є термічний відпал за температури 673 К протягом 180 хв., який збільшує їх питому поверхню на 30 – 50 % та питомих об'єм мікропор до 0,3 см³/г, що призводить до зростання питомої ємності відповідних електрохімічних конденсаторів на 25 % порівняно з вихідними.

3. Вперше з'ясовано вплив термічної модифікації досліджуваного вуглецевого матеріалу на його питомих електроопір ρ та встановлені параметри процесів, при яких ρ зменшується на 15 – 20 % при незмінній питомій ємності.

4. Показано, що термічна активація антрациту призводить до таких змін морфології поверхні та пористої структури, за яких в електрохімічних системах, сформованих на його основі, фарадеївські процеси практично не впливають на загальну ємність системи.

5. Встановлені оптимальні умови отримання і режими термічної модифікації нанопористих вуглецевих матеріалів, при яких досягається питома ємність електрохімічних джерел живлення 1450 мА·год./г. Досліджено кінетику електро-

хемічного вкорінення йонів літію у даний матеріал.

Практичне значення отриманих результатів

1. Можливість використання одержаних результатів при розробці та вдосконаленні методів отримання нанопористих вуглецевих матеріалів із питомою поверхнею до 900 м²/г та оптимальним розподілом пор за розмірами, внаслідок чого дані матеріали можуть бути застосовані для виготовлення електродів

електрохімічних конденсаторів із високими енергетичними експлуатаційними характеристиками.

2. Розроблені методики можуть бути використані у промисловому виробництві нанопористого вуглецевого матеріалу для електродів конденсаторів, що працюють за принципом заряду – розряду подвійного електричного шару.

3. Сформовані лабораторні зразки електрохімічних конденсаторів на основі отриманого нанопористого вуглецевого матеріалу за своїми енергетичними параметрами та функціональними характеристиками не поступаються відомим світовим аналогам.

Література

1. **Остафійчук Б.К.** Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, І.В. Урубков // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 803–808.
2. **Рачій Б.І.** Властивості подвійного електричного шару на межі нанопористого вуглецю та водного розчину КОН / Б.І. Рачій, В.А. Поважний, О.В. Мельничук, Л.В. Головка, І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, М.В. Беркешчук // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 359–370.
3. **Остафійчук Б.К.** Вплив хімічної обробки на властивості активованих вуглецевих матеріалів / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.І. Мерена, О.Д. Магомета // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 3. – С. 609–612.
4. **Мандзюк В.І.** 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.
5. **Трачевський В.В.** Приповерхневі зміни у поруватому вуглецевому матеріалі, ініційовані лазерним опроміненням / В.В. Трачевський, М.В. Беркешчук, Б.І. Рачій, О.М. Трохименко, А.К. Мельник, Т.Л. Яценко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 345–358.
6. **Пат. 24159** (Україна), Н01G 2/00, 4/00, 5/00. Накопичувач електричної енергії / Остафійчук Б.К., Мерена Р.І., Беркешчук М.В., Будзуляк І.М., Лісовський Р.П., Миронюк І.Ф., Рачій Б.І.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 25.06.2007, Бюл. № 9.
7. **Пат. 37278** (Україна), В82В 3/00. Спосіб модифікації потужним лазерним опроміненням нанопористого вуглецю / Будзуляк І.І., Соловко Я.Т., Попович Д.І., Беркешчук М.В., Рачій Б.І.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 25.11.2008, Бюл. № 22.
8. **Ostafiychuk B.K.** Obtaining of nanoporous carbon from coconut shell and its properties / B.K. Ostafiychuk, B.I. Rachiy, I.I. Budzulyak, M.V. Berkeshchuk // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials: X International Conference ICHMS'2007. – Sudak, 2007. – P. 438–441.
9. **Рачій Б.І.** Електропровідність нанопористого вуглецю в електрохімічних системах накопичення енергії / Б.І. Рачій, О.Д. Магомета, І.І. Будзуляк // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI міжнародна конференція МКФТТПН-XI. – Івано-Франківськ, 2007. – Т. 2, – С. 244.
10. **Остафійчук Б.К.** Электрические свойства нанопористого углерода, применяемого в суперконденсаторах / Б.К. Остафійчук, Б.И. Рачий, М.В. Беркешчук, Р.П. Лисовский, О.Д. Магомета, Р.И. Мерена // New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation: V-th International Conference NEET'2007. – Zakopane, Poland. 2007. – P. 51.
11. **Rachiy B.I.** Activated carbon material for supercapacitor electrodes on the anthracite basis / B.I. Rachiy, V.I. Mandzyuk, L.V. Golovko, V.A. Povazhnyy // Carbon Nanomaterials: Structure and Properties: 1-st Ukrainian-French School. – Beregove, Crimea, Ukraine. 2009. – P. 26.
12. **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. 2008. – С. 376.

Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.