

Морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, отриманих на основі лактози

І.Ф. МIRONЮК¹, В.І. МАНДЗЮК^{1*}, В.М. Сачко¹, Р.П. ЛІСОВСЬКИЙ², Б.І. РАЧІЙ¹

¹ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,
76018 Івано-Франківськ, Україна

² Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36,
03680 Київ, Україна

(Одержано 28.05.2016, опубліковано online 29.11.2016)

У роботі досліджено морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, отриманих на основі D-лактози, шляхом змішування вуглецевого прекурсору з активуючим реагентом, вибраного з ряду KOH, K₂CO₃, ZnCl₂, SnCl₂·2H₂O, та прожарювання композиційної суміші за температури 800 °C. Після розчинення та вилучення із об'єму дослідних зразків K₂O, ZnO або SnO питома поверхня вуглецевих матеріалів збільшується в 1,7-4,2 рази, а питома електропровідність – в 1,4-2,8 разів. За ефективністю впливу на властивості вуглецевих структур активуючі реагенти можна розмістити в такій послідовності: ZnCl₂ > KOH > K₂CO₃ > SnCl₂·2H₂O. Встановлено, що найвищою питомою ємністю, як електродний матеріал для суперконденсатора, володіє зразок з найбільшою питомою електропровідністю (78 Ом⁻¹·м⁻¹), отриманий з використанням активуючого реагенту KOH. При розрядженні суперконденсатора струмами 10-100 мА ємність електродного матеріалу становила 176-157 Ф·г⁻¹. З'ясовано, що відмінність у значеннях ємності дослідних зразків зумовлена різним хімічним станом їх поверхні.

Ключові слова: Пористий вуглецевий матеріал, Термохімічна активація, Питома поверхня, Питома електропровідність, Електрохімічний конденсатор.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(1)).04006

PACS numbers: 61.43.Gt, 81.05.Uw, 82.47.Uv

1. ВСТУП

Деякі пористі матеріали, зокрема, оксиди металів (RnO₂, IrO₂), спінені метали, окремі полімери та вуглець, утворюють на межі з електролітом подвійний електричний шар (ПЕШ) [1]. Це явище покладене в основу роботи нових приладів – електрохімічних конденсаторів (ЕК), які володіють високою ємністю і здатні заряджатися і розряджатися, подібно вторинним гальванічним джерелам струму [1-4]. Інша назва цих пристроїв – суперконденсатори чи йоністори [5, 6]. Порівняно з гальванічними акумуляторами, ЕК мають більшу питому потужність та є значно довговічнішими – витримують мільйон циклів заряджання / розряджання, однак поступаються їм за питомою енергією.

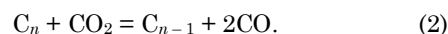
У сучасних ЕК, як матеріал електродів, широке застосування знайшов пористий вуглецевий матеріал (ВМ) [3, 4, 7]. Це обумовлено його великою питомою поверхнею (> 2000 м²/г), хімічною інертністю по відношенню до протонних та апротонних електролітів, нескладною технологією отримання та низькою вартістю.

На цю пору вибір електродних матеріалів для суперконденсаторів суттєво розширився. Це пов'язано з використанням для одержання ВМ широкого спектру органічних сполук і природної сировини та винайденням нових методів активації вуглецевих структур з метою збільшення їх питомої поверхні та оптимізації структурно-морфологічних характеристик.

Зокрема, для отримання просторово впорядкованих пористих ВМ використовують методи екзо- та

ендотемплатування [3, 4, 6-12]. Перший метод передбачає термолітичний розклад вуглецевого прекурсору в об'ємі пор неорганічних матриць – цеолітів [13-15], кремнеземних молекулярних сит чи алюмооксидних мембран [16-19]. Пустоти екзотемплат в результаті карбонізації органічної речовини стають вуглецевим каркасом, а на місці матриці, після її розчинення і вилучення, виникає вільний об'єм у вигляді пор та каналів. Суть ендотемплатного методу полягає в тому, що об'єм вуглецевого прекурсору наповнюють наночастинками неорганічного оксидного матеріалу (наприклад, SiO₂, Al₂O₃), а після карбонізації прекурсору їх вимивають із ВМ розчином KOH, флуоридною або хлоридною кислотою [20-22].

Найбільш придатними для виготовлення електродів ЕК є вуглецеві структури з мультимодальними порами. Оскільки мікропори вносять найбільший внесок у питому поверхню ВМ, тому їх частка в загальному об'ємі пор матеріалу завжди перевищує частку мезо- і макропор. Активаційні термохімічні процеси, що приводять до зростання об'єму мікропор у вуглецевій матриці, обумовлені реакційною взаємодією молекул H₂O і CO₂ з атомами вуглецю за температур 800-1100°C [23, 24]:



Вуглецеві структури з необхідним співвідношенням мікро- та мезопор синтезують із використанням активуючих реагентів KOH, K₂CO₃ або ZnCl₂ [25-28]. При нагріванні композиційних сумішей, що складається з вуглецевого прекурсору і вказаних сполук,

* mandzyuk_vova@ukr.net

утворюються частинки-темплати K_2O та ZnO , які після вилучення з вуглецевої матриці залишають у ній мезопори розміром 2-6 нм. Вивільнені внаслідок термодисоціації реагентів молекули H_2O та CO_2 залучаються до окиснення атомів вуглецю і сприяють зростанню в матеріалі об'єму мікропор (реакції (1) і (2)). Вказані сполуки у складі вуглецевого прекурсору виконують роль як темплати, так і активуючого реагенту, тому їх доцільно використовувати при створенні нових електродних матеріалів на основі перспективних вуглецевих прекурсорів.

Вивчаючи структурно-морфологічні властивості ВМ, одержаних термолізом дисахаридів, зокрема, сахарози і D-лактози, які мають однаковий хімічний склад (формула прекурсорів $C_{12}H_{22}O_{11}$), ми з'ясували, що лактозний вуглець, порівняно із вуглецем, отриманим із сахарози, є більш перспективним для виготовлення електродів ЕК. Це пов'язано з тим, що текстура лактозного вуглецю побудована з дуже малих пластівчастих кристалітів розміром $5,0 \times 0,4 \times 0,4$ нм³, а текстура вуглецю із сахарози – переважно з глобулярних мікрочастин розміром 2,4-3,0 нм [29]. Фактично кожний мікрочастинка лактозного вуглецю сформований із двох листків графену. Ця морфологічна відмінність забезпечує лактозному вуглецю більш високу електропровідність і значно більшу питому поверхню.

Таким чином, у даній роботі ми ставили завдання дослідити структурно-морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих зразків, отриманих прожарюванням композиційної суміші D-лактози і активуючого реагенту (KOH , K_2CO_3 , $ZnCl_2$, $SnCl_2$) за температури 800 °С, та з'ясувати як впливають набуті властивості вуглецевих структур на емність ЕК, сформованих на їх основі.

2. ОТРИМАННЯ ДОСЛІДНИХ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як вуглецевий прекурсор використовували D-лактозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ (ТУ 6-09-2293-77). Структурно-морфологічні властивості вуглецю корегували з допомогою реагентів-активаторів: чистого для аналізу KOH (ДСТ 24263-80), технічного K_2CO_3 (ДСТ 10690-73), чистого для аналізу $ZnCl_2$ (ДСТ 4529-78) і хімічно чистого $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (ДСТ 36-78). Для цього в насичений розчин активуючого реагенту вводили D-лактозу, суміш перемішували і нагрівали до утворення рідкої однорідної консистенції. Після упарювання (100-175 °С) і карамелізації (220-230 °С) композиційну суміш карбонізували за температури 350 °С впродовж 1 години. Після цього суміш вуглецю з реагентом нагрівали в атмосфері аргону за температури 800 °С впродовж 40-60 хвилин. Умови одержання дослідних зразків ВМ наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Умови одержання дослідних зразків лактозного вуглецю

Позначення ВМ	Активуючий реагент	Масове співвідношення лактоза / реагент	Температура активації, °С	Тривалість активації, хв
C	–	–	800	40
C_{KOH}	KOH	1:3	800	40
$C_{K_2CO_3}$	K_2CO_3	1:5	800	40
C_{ZnCl_2}	$ZnCl_2$	1:5	800	60
C_{SnCl_2}	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	1:5	800	60

Із об'єму прожареного ВМ частинки-темплати K_2O вилучали гарячою дистильованою водою, а ZnO і SnO – гарячою хлоридною кислотою.

Структурно-морфологічні характеристики ВМ визначали за ізотермами адсорбції / десорбції азоту. Вимірювання проводили за температури кипіння зрідженого азоту ($T = 77$ К) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед вимірюваннями дослідні зразки прожарювали у вакуумі за температури 180 °С впродовж 24 годин. Загальну питому поверхню пор (S_n), питому поверхню мікро- ($S_{мікро}$) та мезопор ($S_{мезо}$), об'єм мікро- ($V_{мікро}$) та мезопор ($V_{мезо}$) розраховували, використовуючи BET- [30] і t- [31] методи. Загальний об'єм пор (V) визначали за кількістю адсорбованого азоту при тиску $p/p_0 \approx 1$ (де p і p_0 – тиск пари азоту і тиск його насиченої пари за температури 77 К відповідно). Розрахунок розподілу пор за розмірами здійснювали методом NLDFT (nonlocal density functional theory) [32] у наближенні щілиноподібних пор.

Для дослідження електропровідних параметрів ВМ використовували конденсаторну систему, яка складається із двох мідних електродів, між якими розміщували досліджуваний зразок. Діаграми Най-

квіста $Z'' = f(Z')$, де Z' та Z'' – дійсна та уявна частини комплексного опору системи відповідно, отримували з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab ("ЕСО СЕМІЕ", Нідерланди) у діапазоні частот 10^{-2} - 10^5 Гц. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ. Із врахуванням геометричних параметрів зразків розраховувались питомі значення опорів, електропровідностей та частотні залежності електричних параметрів згідно рівнянь

$$\rho^* = \rho' - j\rho'' \quad (3)$$

де $\rho' = Z'A/d$ і $\rho'' = Z''A/d$, а A і d – площа поверхні електрода і товщина зразка відповідно. Комплексна питома провідність визначалася із співвідношення:

$$\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' + j\sigma'' \quad (4)$$

де $\sigma' = \rho'/M$, $\sigma'' = \rho''/M$, $M = |Z^*|^2 (A/d)^2$, а повна провідність за формулою [33]:

$$\sigma^* = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2} \quad (5)$$

Для виготовлення електродів симетричного ЕК використовували суміш ВМ та струмопровідної добавки (графіт KS-15 фірми Lonza) в масовому співвідношенні 75:25. Отримані електроди просочували електролітом, розділяли сепаратором та поміщали у двохелектродну комірку типорозміру “2525”, після чого її герметизували. Як електроліт використовували 30 % водний розчин КОН.

Для дослідження електрохімічних властивостей ЕК з електродами на основі дослідних зразків ВМ застосовували методи гальваностатичного циклювання та циклічної вольтамперометрії. Вимірювання проводили на приладі Autolab (“ЕСО CHEMIE”, Нідерланди), укомплектованого програмою GPES.

Гальваностатичні вимірювання проводили в діапазоні напруг $0 \div 1$ В, струм заряджання/розрядження конденсатора змінювався в межах від 10 до 100 мА з кроком 10 мА. Питому ємність електродного матеріалу ЕК розраховували за формулою

$$C = It_p / [2(U_m - \Delta U)m]. \quad (6)$$

де I – струм заряду/розряду, t_p – час розряду, U_m – максимальна напруга, ΔU – спад напруги при замиканні розрядного кола, m – маса ВМ. Внутрішній опір ЕК визначається за стрибком потенціалу після десяти циклів заряджання/розрядження конденсатора згідно рівності $\Delta U = 2IR$.

Циклічні вольтамперограми ЕК записували в діапазоні напруг $0 \div 1$ В; швидкість сканування $s = dU/dt$ становила 5 і 10 мВ/с.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Необхідну вихідну інформацію для розрахунку структурно-морфологічних характеристик дослідних зразків ВМ надають експериментальні залежності зміни об'єму V адсорбованого / десорбованого азоту від величини його відносного тиску p/p_0 при сталій температурі (рис. 1).

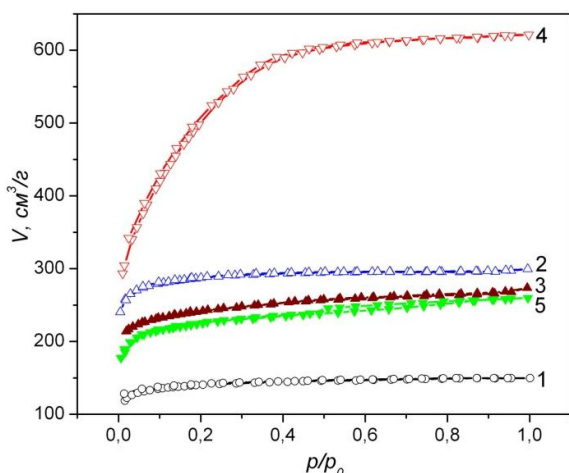


Рис. 1 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту ВМ: С (1), C_{KOH} (2), $C_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5)

Важливою ознакою ізотерм адсорбції / десорбції азоту дослідними зразками є те, що при досягненні тиску насиченої пари p_0 , реєструється граничне зна-

чення величини адсорбції. Адсорбційні залежності з цими ознаками характерні для мономолекулярної адсорбції речовин пористими сорбентами. За класифікацією IUPAC вони належать до I-го типу [34]. Приведені на рис. 1 залежності засвідчують, що прожарювання композиційної суміші вуглецю з активуючим реагентом приводить до суттєвого зростання сорбційних властивостей дослідних зразків. За ефективністю впливу на активаційний процес реагенти можна розташувати в ряді $\text{ZnCl}_2 > \text{KOH} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для розрахунку розподілу пор за розмірами пористого матеріалу, як правило, використовують ізотерму десорбції та враховують гістерезис між адсорбційною та десорбційною залежностями. Суть гістерезису полягає в тому, що десорбційна вітка зміщується в напрямку менших значень тиску p/p_0 . Гістерезис ізотерми зразка C_{KOH} реєструється в межах $0,1 \div 1,0 p/p_0$, а зразка C_{ZnCl_2} – в межах $0,15 \div 0,65 p/p_0$. Форма петлі гістерезису вказаних ізотерм за класифікацію IUPAC [34] є типовою для пористих матеріалів, в яких домінують щілиноподібні пори.

Із даних розрахунку параметрів пористої структури ВМ (табл. 2) бачимо, що неактивованій вуглець (С) має помірну питому поверхню $499 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та невеликий об'єм пор $0,222 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Однак у результаті активаційних термохімічних процесів за участю різних реагентів питома поверхня дослідних зразків зростає в 1,7-4,2 рази, а об'єм пор – в 1,8-5,3 рази. Ці показники в активованому матеріалі C_{ZnCl_2} є найбільшими: $S_n = 2122 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; $V = 1,168 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а в матеріалі C_{SnCl_2} – найменшими: $S_n = 841 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; $V = 0,402 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

При активації вуглецю ZnCl_2 , крім зростання значень S_n і V , відбувається перерозподіл мікро- та мезопор. Якщо для неактивованого матеріалу $S_{\text{мікро}} / S_n = 92 \%$, а $V_{\text{мікро}} / V = 88 \%$, то після активації – $S_{\text{мікро}} / S_n = 59 \%$, а $V_{\text{мікро}} / V = 45 \%$. Для інших зразків характерним є домінування мікропор.

Таблиця 2 – Параметри пористої структури електродних матеріалів на основі D-лактози

Матеріал	S_n , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мікро}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мікро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
С	499	455	44	0,222	0,198	0,024
C_{KOH}	1078	1021	57	0,463	0,421	0,042
$C_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	897	778	119	0,423	0,322	0,101
C_{ZnCl_2}	2122	1251	871	1,168	0,522	0,640
C_{SnCl_2}	841	737	104	0,402	0,303	0,099

Аналіз графічних залежностей розподілу об'єму пор за розмірами, розрахованими за ізотермами адсорбції ВМ, переконує нас у тому, що неактивованій вуглець С дійсно є мікропористим (рис. 2, крива 1). Більшість його мікропор мають розмір 1,17 нм. В активованих зразках C_{SnCl_2} , $C_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ і C_{KOH} об'єм мікропор відносно загального об'єму пор становить 75-91 %. Мікропори в цих зразках мають розмір 1,17-1,40 нм (рис. 2, криві 2, 3 і 5). Активованій зразок

C_{ZnCl_2} є особливим. Його загальний об'єм пор містить 45 % мікропор і 55 % мезопор. Причому розміри мікропор в основному максимумі та в двох менших максимумах відповідно рівні 1,23; 1,54 і 1,85 нм (рис. 2, крива 4). Максимуми у розподілі мезопор для даного матеріалу відповідають розмірам 2,31; 2,65 і 3,32 нм.

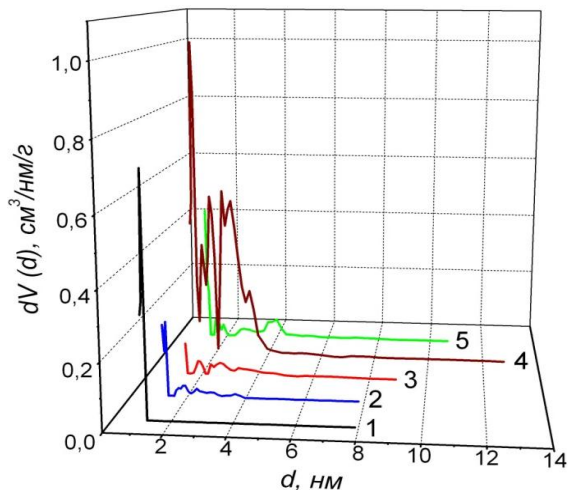


Рис. 2 – Розподіл пор за розмірами у ВМ: С (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5)

Оскільки перевага суперконденсаторів порівняно з гальванічними акумуляторами полягає саме у можливості розряджатися великим струмом, тому електродний матеріал та електроліт ЕК повинні мати високу електропровідність.

Як видно з діаграм Найквіста $Z'' = f(Z')$ (рис. 3), у височастотній ділянці спектру всіх зразків присутня індуктивна складова. Її наявність пов'язана з перколяційним механізмом проходження носіїв електричного заряду через суміш провідних і непровідних частинок електродного матеріалу, де непровідними частинками є саме пори. Таким чином, внаслідок складної траєкторії руху носіїв заряду вуглецева структура електродного матеріалу стає аналогом індуктивності. При зменшенні частоти електричного потенціалу змін зазнає тільки дійсна складова опору. Значення уявного опору спочатку зменшується, а потім залишається незмінним.

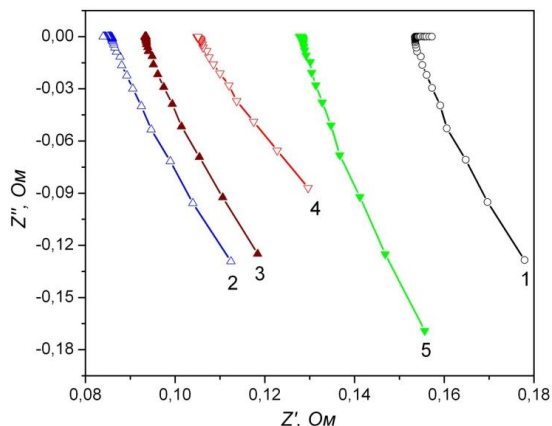


Рис. 3 – Діаграми Найквіста ВМ: С (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5)

На основі рівнянь (3-5) розраховані значення дійсної σ' , уявної σ'' та повної σ^* провідностей ВМ та знайдені їх залежності від частоти. Оскільки значення дійсної складової електричної провідності при частотах, менших 10^3 Гц, приблизно на 2-3 порядки є більшими за значення уявної складової, то вкладом останньої у повну провідність ВМ можна знехтувати. За таких обставин поведінка повного опору також визначатиметься, в основному, частотною залежністю дійсної складової електропровідності. Представлення частотних залежностей електричної провідності в напівлогарифмічних координатах дозволяє визначити значення питомої електропровідності ВМ шляхом екстраполяції експериментальної кривої до її перетину з віссю σ^* (при $f \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм) (рис. 4).

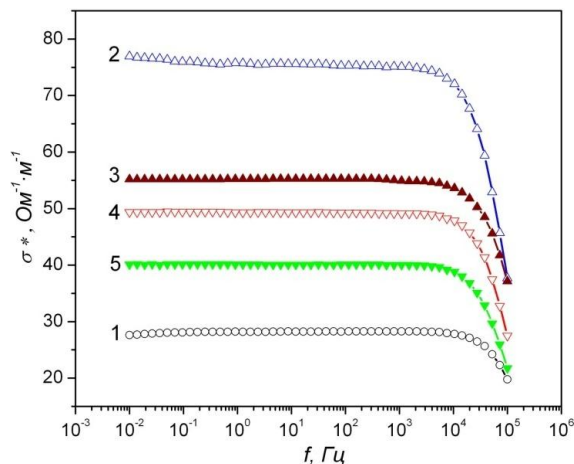


Рис. 4 – Частотна залежність повної провідності ВМ: С (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5)

Проведені вказаним способом розрахунки дозволили з'ясувати, що високотемпературна активація ВМ з використанням вказаних реагентів призводить до зростання його питомої електропровідності в 1,4 ÷ 2,8 рази (табл. 3). Найбільшого значення електропровідності ($78 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$) набуває ВМ C_{KOH} і дещо меншого ($55 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$) – $C_{K_2CO_3}$. Такий результат впливу KOH і K_2CO_3 на електропровідність ВМ пов'язана, на нашу думку, з інтеркаляцією йонів K^+ у міжліткові прошарки вуглецевих мікрокристалітів. Це сприяє їх структурній перебудові за високих температур у графітоподібний стан.

Таблиця 3 – Питома електропровідність ВМ на основі D-лактози

Матеріал	$\sigma^*, \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$
С	28
C_{KOH}	78
$C_{K_2CO_3}$	55
C_{ZnCl_2}	49
C_{SnCl_2}	40

Для визначення питомих енергетичних параметрів ВМ з них формували електроди ЕК. На основі гальваностатичних кривих $U = f(t)$ (рис. 5) були роз-

раховані значення питомої ємності електродних матеріалів (рис. 6, а) та внутрішнього опору ЕК (рис. 6, б) від струму розрядження.

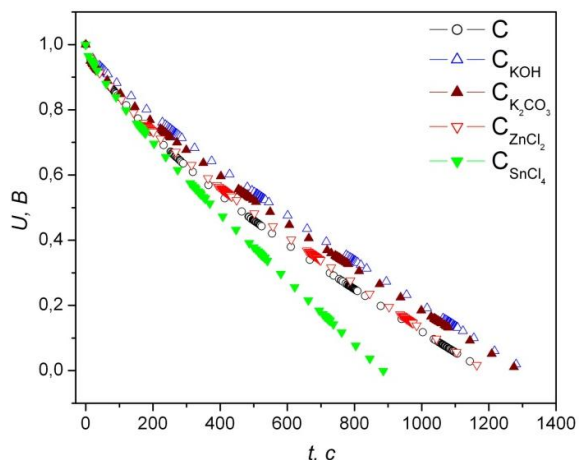


Рис. 5 – Розрядні криві ЕК з електродами на основі ВМ при струмі 10 мА

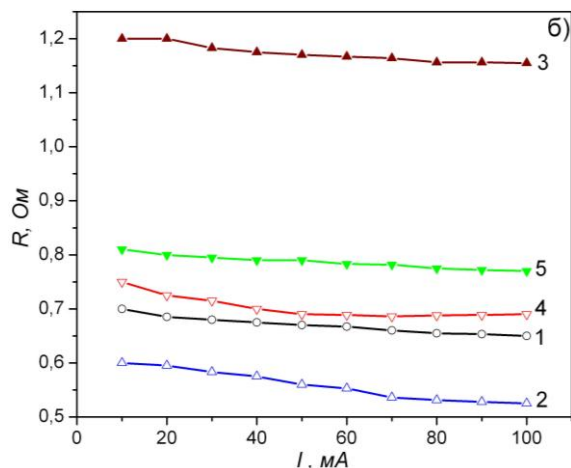
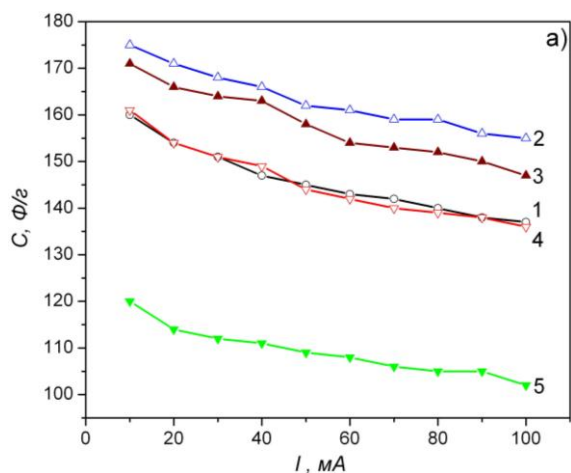


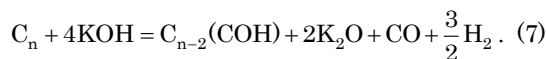
Рис. 6 – Залежності питомої ємності (а) та внутрішнього опору (б) від розрядного струму ЕК з електродами на основі ВМ: С (1), С_{КОН} (2), С_{К₂СО₃} (3), С_{ЗnСl₂} (4) і С_{SnСl₂} (5)

Аналізуючи приведені на рис. 6 графічні залежності, можна виявити, що найбільшу питому ємність (176-157 Ф·г⁻¹) при розряджанні струмом 10-100 мА демонструє електродний матеріал С_{КОН}. Дещо меншу питому ємність (171-147 Ф·г⁻¹) при цих же стру-

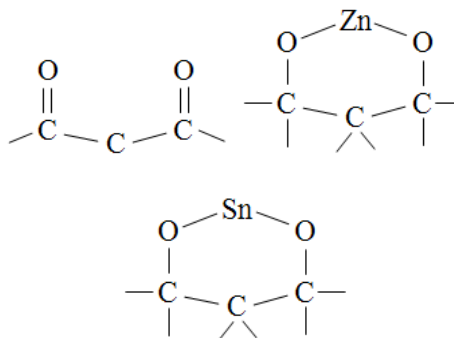
мах розрядження має матеріал С_{К₂СО₃}. Неочікуваним є те, що ВМ С_{ЗnСl₂} із найбільшими показниками питомої поверхні (2122 м²·г⁻¹) і об'єму мікропор (0,522 см³·г⁻¹), демонструє таку ж питому ємність, як і неактивований вуглець (160-135 Ф·г⁻¹). За величиною питомої ємності дослідні зразки ВМ можна розмістити в ряді:

$$C_{\text{KOH}} > C_{\text{K}_2\text{CO}_3} > C_{\text{ZnCl}_2}, C > C_{\text{SnCl}_2}.$$

Шукаючи взаємозв'язок між питомою ємністю ВМ, величиною внутрішнього опору ЕК та питомою провідністю самих матеріалів можна виявити кореляційну відповідність тільки між питомою ємністю і питомою провідністю трьох зразків – С_{КОН}, С_{К₂СО₃} і С_{ЗnСl₂}. Експериментальні результати не дозволяють виявити безпосередній вплив морфологічних параметрів пористої структури ВМ на їх електрохімічні властивості. Зокрема, немає чіткої відповідності між величиною питомої ємності електродного матеріалу і його питомою поверхнею. Це вказує на значний вплив на формування ПЕШ саме хімічного стану поверхні вуглецевих структур. Серед досліджуваних матеріалів тільки поверхня вуглецю С_{КОН} є найбільш спорідненою до електроліту КОН. Під поняттям спорідненості електроліту з електродним матеріалом, у першу чергу, слід розуміти можливість формування на поверхні ВМ міцел ПЕШ. У цій гетерогенній системі формування міцел можливе у випадку гідроксильованості поверхні електродного матеріалу. Стан гідроксильованості зразок С_{КОН} набуває саме у процесі реакційної взаємодії з активуючим реагентом:



Унаслідок цієї реакції відбувається зростання мікропористості ВМ та утворення поверхневих ≡С-ОН групувань. На гідроксильованій поверхні електродного ВМ при контакті з лужним електролітом утворюються міцелярний ПЕШ {m[C(C-O)]nK⁺(n-x)OH}^{x+}xOH, в якому потенціал визначаючими є йони К⁺. Використання активуючих реагентів К₂СО₃, ZnСl₂, SnСl₂·2Н₂О теж забезпечує зростання пористості вуглецевих зразків, однак хімічний стан їх поверхні є менш придатним для утворення ПЕШ в електроліті, оскільки утворюються групування, які компенсують поверхневий заряд:



За даними циклічної вольтамперометрії, зняті при меншій швидкості сканування (5 мВ/с) вольтаперограми мають симетричну, подібну до прямокутника форму (рис. 7).

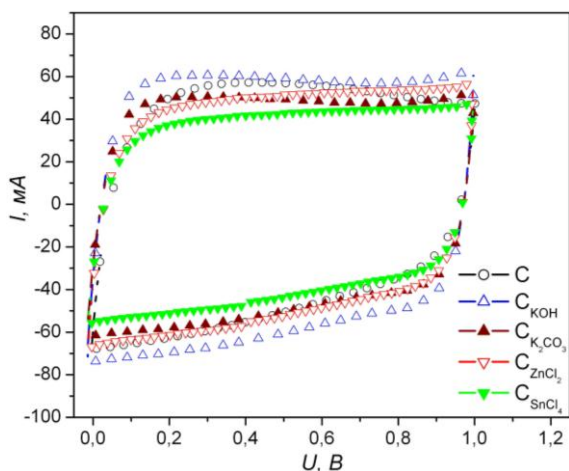


Рис. 7 – Циклічні вольтаперограми ЕК, зняті при швидкості сканування 5 мВ/с

Така форма вольтаперограм засвідчує, що накопичення заряду в ЕК відбувається якраз внаслідок формування ПЕШ на межі поверхні електродного матеріалу та електроліту, а побічні окиснювально-відновні, так звані фарадеївські процеси, відсутні. При більшій швидкості сканування (10 мВ/с) прямокутна форма вольтаперограм дещо порушується, що обумовлено зростанням опору електрохімічної системи внаслідок локального зменшення концентрації йонів електроліту в мікропорах електродного матеріалу [35].

4. ВИСНОВКИ

Запропонований спосіб одержання синтетичного ВМ, що базується на використанні як прекурсорів D-лактози, а також активуючого реагенту, вибраного з ряду КОН, K_2CO_3 , $ZnCl_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Він передбачає змішування прекурсорів з активуючим реагентом та нагрівання композиційної суміші спочатку до температури карбонізації органічної складової (350 °С), а потім до температури 800 °С, при якій відбувається активаційний процес – зростання об'єму пор, збільшення питомої поверхні матеріалу, а також упорядкування атомної структури графеноподібних мікрористалітів.

Дослідження структурно-морфологічного стану та електропровідності ВМ показали, що після їх термохімічної активації об'єм пор і питома поверхня матеріалу збільшуються відповідно в 1,8-5,3 та 1,7-4,2 рази, а питома електропровідність в 1,4-2,8 разів. За ефективністю впливу на властивості ВМ активуючі реагенти можна розмістити в ряді: $ZnCl_2 > KOH > K_2CO_3 > SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Як електродний матеріал для ЕК найбільшу питому ємність демонструє ВМ, що має найвищу питому електропровідність та активований реагентом КОН. При розряджанні ЕК струмами 10-100 мА питома ємність електродного матеріалу становить 176-157 $F \cdot g^{-1}$. Матеріал, що активований $ZnCl_2$, хоча й володіє найбільшими значеннями об'єму мікропор ($0,522 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$) та питомої поверхні ($2122 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$), демонструє таку ж питому ємність, як і неактивований вуглець ($160-135 \text{ F} \cdot g^{-1}$). Відмінність у значеннях питомої ємності дослідних електродних матеріалів пов'язана з різним хімічним станом їх поверхні.

Морфологические и электрохимические свойства углеродных электродных материалов, полученных на основе лактозы

И.Ф. Миронюк¹, В.И. Мандзюк¹, В.М. Сачко¹, Р.П. Лисовский², Б.И. Рачий¹

¹ Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефанюка, ул. Шевченка, 57, 76018 Ивано-Франковск, Украина

² Институт металлофизики имени Г.В. Курдюмова НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, 03680 Киев, Украина

В работе исследованы морфологические и электрохимические свойства углеродных электродных материалов, полученных на основе D-лактозы, путем смешивания углеродного прекурсора с активующим реагентом, выбранным из ряда КОН, K_2CO_3 , $ZnCl_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, и прожарки композиционной смеси при температуре 800°С. После растворения и удаления из объема опытных образцов K_2O , ZnO или SnO , удельная поверхность углеродных материалов увеличивается в 1,7-4,2 раза, а удельная электропроводимость - в 1,4-2,8 раз. По эффективности воздействия на свойства углеродных структур активирующие реагенты можно разместить в такой последовательности: $ZnCl_2 > KOH > K_2CO_3 > SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Установлено, что наиболее высокой удельной емкостью, как электродный материал для суперконденсатора, обладает образец с наибольшей удельной электропроводностью ($78 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), полученный с использованием активующего реагента КОН. При разрядке суперконденсатора токами 10-100 мА емкость электродного материала составляла 176-157 $F \cdot g^{-1}$. Установлено, что различие в значениях емкости опытных образцов обусловлено различным химическим состоянием их поверхности.

Ключевые слова: Пористый углеродный материал, Термохимическая активация, Удельная поверхность, Удельная электропроводимость, Электрохимический конденсатор.

Morphological and Electrochemical Properties of the Lactose-derived Carbon Electrode Materials

I.F. Myronyuk¹, V.I. Mandzyuk¹, V.M. Sachko¹, R.P. Lisovsky², B.I. Rachiy¹

¹ *Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko st., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

² *G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NASU, 36, Academician Vernadsky blvd., 03680 Kyiv, Ukraine*

The article explores the morphological and electrochemical properties of carbon electrode materials derived from D-lactose by mixing of carbon precursor with activating reagent selected from a number KOH, K₂CO₃, ZnCl₂, SnCl₂·2H₂O, and calcining the composite mixture at 800 °C. After dissolution and removal of K₂O, ZnO or SnO from volume of prototypes specific surface of carbon materials increases in 1,7-4,2 times, and electrical conductivity - in 1,4-2,8 times. The activating reagents for effective influence on the properties of carbon structures can be placed in the following order: ZnCl₂ > KOH > K₂CO₃ > SnCl₂·2H₂O. It is set that the highest specific capacity as an electrode material for supercapacitor has a sample with the highest electrical conductivity (78 Ohm⁻¹·m⁻¹) obtained using KOH activating reagent. The electrode material capacity was 176-157 F·g⁻¹ at discharge currents of 10-100 mA. It was found that the difference in the values of capacitance of prototypes caused by different chemical state of their surface.

Keywords: Porous carbon material, Thermochemical activation, Specific surface, Specific conductivity, Electrochemical capacitor.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications* (N. Y.: Kluwer Academic / Plenum Publ.; 1999).
2. E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon* **39** No 6, 937 (2001).
3. F. Beguin, E. Frackowiak. *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems* (Boca Raton, FL: CRC Press; 2010).
4. Ю.М. Вольфович, Т.М. Сердюк, *Електрохімія* **38** №9, 1043 (2002) (Yu.M. Volkovych, T.M. Serdyuk, *Elektrokhimiya* **38** No 9, 1043 (2002)).
5. B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, M.M. Kuzyshyn, B.I. Rachiy, R.A. Zatorsky, R.P. Lisovsky, V.I. Mandzyuk, *J. Nano- Electron. Phys.* **5** No 3, 03049 (2013).
6. B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchinskiy, R.P. Lisovsky, V.I. Mandzyuk, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 4, 04031 (2014).
7. W. Gu, G. Yushin, *WIREs Energy Environ.* **3** No 5, 424 (2014).
8. Н.Д. Щербань, В.Г. Ільїн, *Хімія, фізика та технологія поверхні* **6** №1, 97 (2015) (N.D. Shcherbak, V.H. Il'yin, *Khimiya, fizyka ta tekhnolohiya poverkhni* **6** No 1, 97 (2015)).
9. B. Sakintuna, Y. Yürüm, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** No 9, 2893 (2005).
10. R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **103** No 37, 7743 (1999).
11. C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **128** No 16, 5316 (2006).
12. S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.S. Yu, *Chem. Commun.* **14**, 1536 (2002).
13. T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, *Carbon* **41** No 7, 1451 (2003).
14. J. Rodriguez-Mirasol, I. Cordero, L.R. Radovic, J.J. Rodriguez, *Chem. Mater.* **10** No 2, 550 (1998).
15. Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* **23**, 2365 (2000).
16. S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122** No 43, 10712 (2000).
17. Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **108** No 50, 19293 (2004).
18. A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **16** No 1, 100 (2004).
19. S. Alvarez, A.B. Fuertes, *Carbon* **42** No 2, 433 (2004).
20. J. Jang, B. Lim, *Adv. Mater.* **14** No 19, 1390 (2002).
21. S.B. Yoon, G.S. Chai, S.K. Kang, J.S. Yu, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **127** No 12, 4188 (2005).
22. T. Kyotani, L.F. Tsai, A. Tomita, *Chem. Mat.* **7**, 1427 (1995).
23. H. Nakagawa, A. Shudo, K. Miura, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 38 (2000).
24. S. Román, J.F. González, C.M. González-García, F. Zamora, *Fuel Proc. Tech.* **89**, 715 (2008).
25. A.P. Carvalho, M. Gomes, A.S. Mestre, M. Brotas de Carvalho, *Carbon* **42** No 3, 672 (2004).
26. J. Hayashi, M. Uchibayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, *Carbon* **40** No 15, 2747 (2002).
27. M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *Colloids Surf. A* **241** No 1, 15 (2004).
28. S. Yorgun, N. Vural, H. Demiral, *Microporous Mesoporous Mater.* **122** No 1, 189 (2009).
29. I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, Yu.O. Kulyk, *Phys. Chem. Solid State* **16** No 4, 700 (2015).
30. А. Адамсон, *Физическая химия поверхностей* (Москва: Мир: 1979) (A. Adamson, *Fyzycheskaya khymiya poverkhnostey* (Moskva: Myr: 1979)).
31. D. Lozano-Castelló, F. Suárez-Garsía, D. Cazorla-Amorós, Á. Linares-Solano, *Porous texture of carbons in Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems* (F. Béguin and E. Frackowiak, Boca Raton-New York: CRC Press - Taylor and Francis Group; 2002).
32. A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, *Microporous Mesoporous Mater.* **44/45**, 697 (2001).
33. M.H. Abdullah, A.N. Yusoff, *J. Alloy. Compd.* **233**, 129 (1996).
34. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity* (2nd ed. London: Academic Press; 1982).
35. H. Wang, L. Pilon, *Electrochim. Acta* **64**, 130 (2012).