

Пористий вуглець на основі антрациту як електродний матеріал літєвих джерел струму

В.І. Мандзюк^{1, *}, В.А. Поважний², Б.І. Рачій¹

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

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, вул. Мурманська, 1, 02094 Київ, Україна

(Одержано 18.05.2018, у відредагованій формі – 16.08.2018, опубліковано online 25.08.2018)

У роботі з використанням методів гальваностатичного розряду і циклічної вольтамперометрії досліджено можливості застосування пористого вуглецевого матеріалу, отриманого із антрациту, як електроду літєвих джерел струму. Встановлено, що максимальне значення питомої ємності джерела струму 1440 мА год/г досягається при використанні матеріалу з максимальною питомою поверхнею (990 м²/г) та загальним об'ємом пор (0,59 см³/г). Процеси, що протікають в електрохімічній системі Li | LiBF₄ (γ-бутиролактон) | C, пов'язані із необоротним формуванням твердотільного шару на поверхні частинок вуглецевого матеріалу та оборотним утворенням нестехіометричних фаз впровадження Li_xC.

Ключові слова: Пористий вуглецевий матеріал, Антрацит, Питома поверхня, Літєве джерело струму, Питома ємність.

DOI: [10.21272/jnep.10\(4\).04033](https://doi.org/10.21272/jnep.10(4).04033)

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

1. ВСТУП

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) завдяки своїм властивостям (розвиненій поверхні, хорошій електропровідності, високій хімічній і електрохімічній стабільності, можливості отримання в дисперсній і компактній формі та відносно низькій вартості вуглецевих матеріалів та виробів із них) відіграють ключову роль в багатьох областях сучасної науки і техніки, зокрема як очищувачі рідин і газів [1, 2], розділювачі сумішей [3, 4], каталізатори для хімічних реакцій [5, 6] та матеріали для накопичення і перетворення електричної енергії [7-12].

Одним із джерел для отримання ПВМ може бути антрацит, активація якого є екологічно чистим процесом і дає можливість формувати та модифікувати його поруватий простір в широких межах [13-15]. Важливою передумовою виробництва ПВМ з антрациту є те, що дрібна фракція антрациту при вуглеводобутку та подрібненні – це фактично відходи. Крім того, такий зернистий вихідний матеріал не потребує ніякого додаткового розмелювання – тільки повинна бути відібрана необхідна фракція на ситах чи циклонах. Усі ці фактори роблять антрацит недорогим, доступним сировинним матеріалом для виробництва високоякісного вуглецевого матеріалу для широкого застосування в сучасній техніці. Привабливість цього матеріалу полягає ще і у високому вмісті вуглецю і низькому вмісті золи, також як і у високій механічній міцності одержуваного активованого продукту.

У роботі [16], досліджуючи електрохімічну поведінку ПВМ, отриманого із антрациту за різних технологічних режимів, у апротонних електролітах, нами була показана ефективність його використання як електродів симетричних суперконденсаторів. Зокрема, при застосуванні в якості електроліту солі LiBF₄ в γ-бутиролактоні, максимальне значення питомої ємності електрохімічного конденсатора на основі ПВМ з антрациту становило 81,5 Ф/г, що майже

у 2 рази перевищило значення ємності конденсатора на основі ПВМ з фруктових кісточок. Завдання даної роботи полягало у з'ясуванні можливості використання ПВМ на основі антрациту як електроду літєвих джерел струму (ЛДС) та встановленні взаємозв'язку між параметрами пористої структури та питомою ємністю матеріалу.

2. ОТРИМАННЯ ДОСЛІДНИХ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для одержання ПВМ активацію антрациту водяної парою здійснювали в промислових печах киплячого шару. Для електрохімічних досліджень було відібрано шість зразків промислового антрациту марок А-1 – А-6, термоактивація яких проводилася від 2 до 12 год з кроком 2 год за температури 950 °С.

Після активації зразки піддавалися незалежно за допомогою водного розчину HF, відмивалися до нейтрального рН дистильованою водою та висушувалися у печі до постійної маси за температури 120 °С.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів (питомої поверхні, поверхні мікропор, загального об'єму пор, об'єму мікропор) проводили методом ізотермічної адсорбції/десорбції азоту за температури кипіння азоту ($T = 77$ К) на автоматизованій установці KELVIN-1042 (KOSTECH MICROANALYTICAL). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі за температури 180 °С впродовж 24 годин. Питому поверхню визначали за методом BET (Брунауера-Еммета-Теллера), а розподіл пор за розмірами – за методом ВЈН (Барретта-Джойнера-Халенди) та за допомогою QSDFT (quenched solid density functional theory) методу у наближенні щільноподібних пор [17].

Конденсаторну систему, яка складалася із двох мідних електродів, між якими знаходиться досліджуваний зразок, використовували для зйомки електропровідних характеристик ПВМ. Імпедансні го-

* mandzyuk_vova@ukr.net

дографи $Z'' = f(Z')$, де Z' та Z'' – дійсна та уявна частини комплексного опору системи відповідно, отримували з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab/FRA-2 (Голландія) 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

$$\rho^* = \rho' - j\rho'', \quad (1)$$

де $\rho' = Z'A/d$, $\rho'' = Z''A/d$, A і d – площа електроду і товщина зразка відповідно. Комплексна питома провідність визначалася із співвідношень

$$\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' + j\sigma'', \quad (2)$$

де $\sigma' = \rho'/M$, $\sigma'' = \rho''/M$, $M = |Z'|^2 (A/d)^2$, а повна провідність за формулою [18]:

$$\sigma^* = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}. \quad (3)$$

Катод на основі ПВМ виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу, струмопровідної добавки (ацетиленової сажі) та зв'язуючого компонента (тефлону) у співвідношенні 86 % : 10 % : 4 % відповідно. Дані складники механічним способом перемішувалися для отримання однорідної суміші, потім додавався ацетон для досягнення пастоподібної консистенції, яку наносили на нікелеву сітку розміром 5×5 мм² і підпресовували. Допоміжний електрод (анод) виготовляли із літєвої фольги шляхом її напрусування на нікелеву сітку. Після висушування електроди опускалися в розчин електроліту і проводилася герметизація комірки. Як електроліт використовувався одномолярний розчин солі тетрафторборату літію LiBF₄ в γ -бутиролактоні. Усі операції щодо виготовлення комірки проводилися в сухому боксі, осушеному Р₂О₅ та заповненому аргоном. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літєвого електроду порівняння становив 3,2-3,4 В. Електрохімічне впровадження йонів літію здійснювалось в двохелектродних комірках із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах (густина струму становила $C/50$ або 40 мкА/см²) на установці ТІОНіТ Р2.00-хх (Україна).

Потенціодинамічні дослідження проводилися з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab (Голландія) в діапазоні напруг потенціал відкритого кола $\div 0,01$ В за температури 25°C. Швидкість сканування становила 1 мВ/с.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Необхідну інформацію для розрахунку структурно-морфологічних характеристик дослідних зразків ПВМ надають експериментальні залежності зміни об'єму V адсорбованого азоту від величини його відносного тиску p/p_0 за постійної температури (рис. 1). Як слідує з результатів низькотемпературної порометрії, важливою ознакою ізотерм адсорбції є те, що

при досягненні тиску насиченої пари p_0 реєструється граничне значення величини адсорбції. Адсорбційні залежності з цією ознакою характерні для полімолекулярної адсорбції в мікро- і мезопорах матеріалів органічного походження [19].

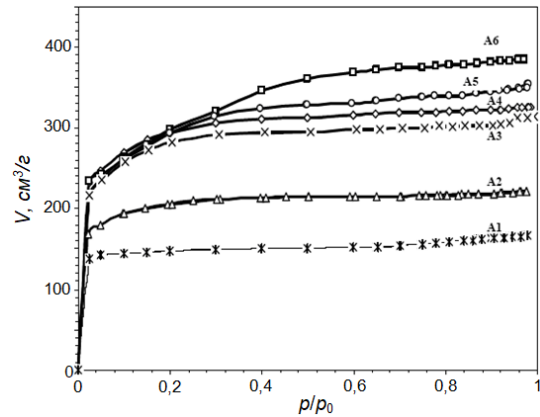


Рис. 1 – Ізотерми адсорбції зразків пористого антрациту

Із даних розрахунку параметрів пористої структури дослідних зразків (табл. 1) бачимо, що збільшення часу активації вихідного матеріалу призводить до значного зростання питомої поверхні (до 1000 м²/г) та загального об'єму пор (до 0,60 см³/г). Аналіз графічних залежностей розподілу об'єму пор за розмірами (рис. 2), розрахованими за ізотермами адсорбції ПВМ, вказує на присутність в отриманих матеріалах мікро- і мезопор.

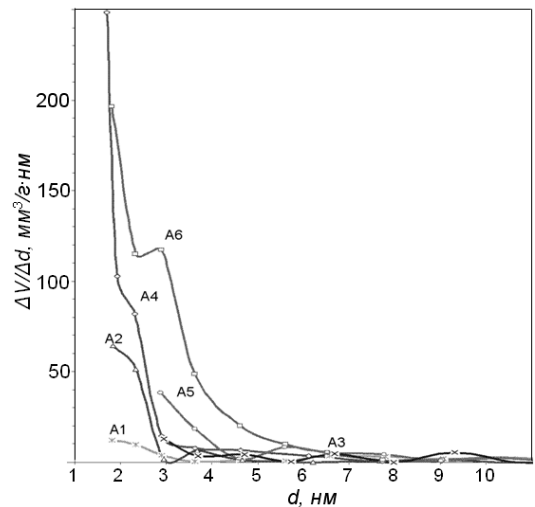


Рис. 2 – Криві розподілу пор за розмірами ПВМ на основі антрациту

При активації вихідного матеріалу впродовж 2 год частка мезопор становить 23 %, а при 12 год термічної обробки вона досягає 71 % (табл. 1). Таким чином, змінюючи технологічні режими активації антрациту (зокрема, час активації), можна ефективно контролювати співвідношення між мікро- і мезопорами, що у свою чергу розширює можливості використання ПВМ на основі антрациту у різноманітних сферах науки та промисловості.

За даними імпедансних досліджень (рис. 3), у високочастотній ділянці залежності $Z'' = f(Z')$ для всіх

зразків присутня індуктивна складова. Це пов'язано 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. Зменшення частоти електричного потенціалу зумовлює зміни тільки дійсної складової опору; значення уявної складової при цьому спочатку зменшується, а потім залишається незмінним.

Таблиця 1 – Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ, отриманих із антрациту

| Зразок | Питома поверхня, м ² /г | Загальний об'єм пор, см ³ /г | Об'єм мікропор, см ³ /г | Об'єм мезопор, см ³ /г |
|--------|------------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| A-1 | 450 | 0,26 | 0,20 | 0,06 |
| A-2 | 680 | 0,34 | 0,18 | 0,16 |
| A-3 | 880 | 0,49 | 0,23 | 0,26 |
| A-4 | 940 | 0,50 | 0,25 | 0,25 |
| A-5 | 980 | 0,55 | 0,17 | 0,38 |
| A-6 | 990 | 0,59 | 0,17 | 0,42 |

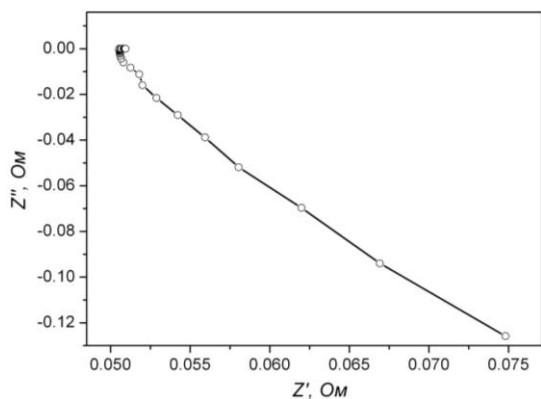


Рис. 3 – Типова діаграма Найквіста ПВМ на основі антрациту

Частотна поведінка залежностей дійсної σ' , уявної σ'' та повної σ^* провідностей ПВМ, розрахованих за формулами (1)-(3), є аналогічною до залежностей, описаних у роботі [8]. Зокрема, при частотах, менших 10^3 Гц, величина дійсної складової електричної провідності на 2-3 порядки є більшою за уявну складову, тому її вклад у повну провідність ПВМ є досить малим. Внаслідок цього поведінка повного опору також визначатиметься, в основному, частотною залежністю дійсної складової електропровідності. Подання частотної залежності повної провідності в напівлогарифмічних координатах дозволяє визначити її значення шляхом екстраполяції експериментальної кривої до її перетину з віссю σ^* (при $f \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм) (табл. 2).

Враховуючи результати низькотемпературної порометрії (табл. 1), які вказують на зростання пористого об'єму внаслідок збільшення часу активації вихідного антрациту, слід було б очікувати зменшення питомої електропровідності ПВМ за рахунок формування розгалуженої пористої структури матеріалу, яка створює потенціальний бар'єр для передачі електронів як в середині частинки зокрема, так і між частинками загалом. Проте, як слідує із даних табл. 2, активація вихідного матеріалу впродовж 10-12 год створює

передумови для покращення провідних властивостей ПВМ, ймовірно за рахунок формування графітових включень всередині вуглецевої матриці.

Для з'ясування впливу, який здійснює термічна активація ПВМ на питомі енергоємнісні параметри ЛДС (ступінь інтеркаляції x та питому ємність C_n), проводилася електрохімічна інтеркаляція йонів літію. Значення x визначалося за формулою

$$x = \frac{M I t}{n m F}, \quad (4)$$

де M , m – молярна маса і маса ПВМ відповідно; I – розрядний струм; t – час розряду; n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції (для літію $n = 1$); F – стала Фарадея.

Для розрахунку питомої ємності C_n використовували рівність

$$C_n = I t / m. \quad (5)$$

Як слідує з результатів гальваностатичних досліджень, процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ носить стадійний характер. На розрядних кривих (рис. 4) спостерігаються ділянки швидкого спаду розрядної напруги, що пов'язані з протіканням реакцій на поверхні ПВМ (насамперед, відновлення поверхневих функціональних груп та формування поверхневого твердотілого шару (ПТШ) за рахунок розпаду електроліту [11]), та пологі ділянки (нижче 0,5 В), в межах яких відбувається формування нестехіометричних фаз впровадження типу Li_xC .

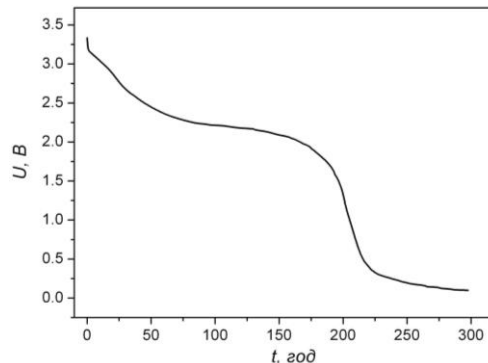


Рис. 4 – Типова розрядна крива ЛДС на основі антрациту

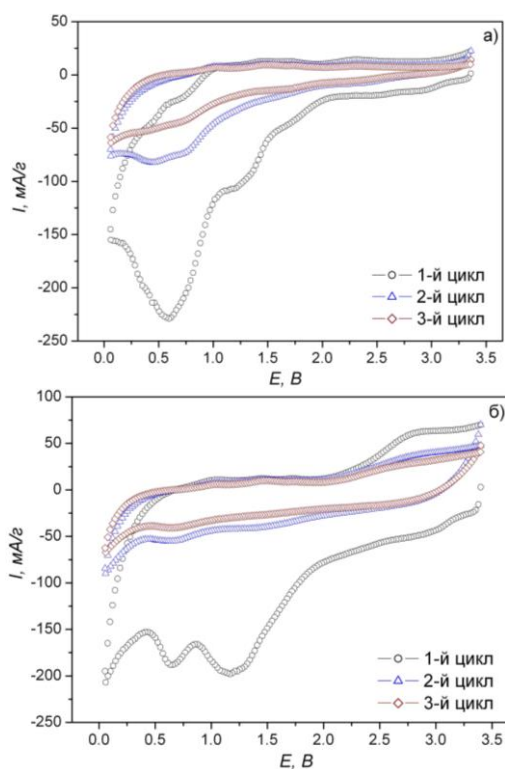
За даними розрахунку питомих енергоємнісних параметрів ЛДС (табл. 2), збільшення часу активації вихідного антрациту зумовлює зростання кількості впровадженого у ПВМ йонів літію і, як наслідок, питомої розрядної ємності електрохімічного елемента. Такий результат можна пов'язати, в першу чергу, із зростанням питомої поверхні, де відбуваються необоротні реакції відновлення електроліту із формуванням ПТШ.

Наявність необоротних процесів під час розряду ЛДС на основі ПВМ, отриманих із антрациту, підтверджується результатами циклічної вольтамперометрії (рис. 5).

Як видно з даного рисунка і даних табл. 3, не залежно від часу активації вихідного матеріалу, перший заряд/розрядний цикл ЛДС, сформованих на

Таблиця 2 – Електропровідні та розрядні характеристики ЛДС на основі антрациту

| Зразок | Питома провідність σ^* , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ | Ступінь інтеркаляції x | Питома ємність C_p , мА·год/г |
|--------|---|--------------------------|---------------------------------|
| A-1 | 51 | 0,42 | 940 |
| A-2 | 52 | 0,44 | 979 |
| A-3 | 60 | 0,53 | 1193 |
| A-4 | 62 | 0,52 | 1150 |
| A-5 | 76 | 0,52 | 1157 |
| A-6 | 103 | 0,64 | 1440 |

**Рис. 5** – Циклічні вольтамперограми ЛДС на основі зразка А-1 (а) та А-6 (б)

основі досліджуваних матеріалів, пов'язаний із значними втратами заряду (від 80 до 90 %). Спостерігається також тенденція до зростання величини Q^- під

час першого розряду при збільшенні часу активації антрациту внаслідок зростання питомої поверхні отриманого матеріалу. На наступних циклах заряд / розряду величина необоротної ємності зменшується. Даний результат вказує на те, що формування ПТШ не завершується при першому розряді, а відбувається і на наступних заряд/розрядних циклах.

Таблиця 3 – Кількість заряду, що переноситься під час інтеркаляції (Q^-) / деінтеркаляції (Q^+) йонів літію в ЛДС на основі антрациту

| Зразок | 1 цикл | | 2 цикл | | 3 цикл | |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | Q^- , Кл | Q^+ , Кл | Q^- , Кл | Q^+ , Кл | Q^- , Кл | Q^+ , Кл |
| A-1 | 1,59 | 0,15 | 0,58 | 0,13 | 0,37 | 0,12 |
| A-6 | 1,85 | 0,35 | 0,56 | 0,28 | 0,41 | 0,23 |

Зарядна ємність Q^+ , яка пов'язана із протіканням оборотних електрохімічних процесів типу $xLi^+ + xe^- + C \rightleftharpoons Li_xC$, дещо зменшується впродовж перших трьох заряд / розрядних циклів.

4. ВИСНОВКИ

Термічна активація вихідного антрациту за температури 950 °С при різній тривалості процесу зумовлює формування ПВМ з розвинутою мікро- та мезопористою структурою, причому збільшення часу активації від 2 до 12 год призводить до зростання питомої поверхні та загального об'єму пор більш, ніж у 2 рази, та частки мезопор від 23 до 71 %.

Величина розрядної ємності ЛДС, сформованих на основі досліджуваних матеріалів, корелює із значенням питомої поверхні та загального об'єму пор, і для електрохімічного елемента на основі зразка А-6 становить 1440 мА год/г.

Процес інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію в ПВМ на основі антрациту є в основному необоротним. Необоротна ємність, яка при першому заряд/розрядному циклі перевищує 80 %, затрачається на формування на поверхні електродного матеріалу пасиваційної плівки; оборотна ємність зумовлена протіканням електрохімічних процесів типу $xLi^+ + xe^- + C \rightleftharpoons Li_xC$.

Пористый углерод на основе антрацита как электродный материал литиевых источников тока

В.И. Мандзюк¹, В.А. Поважний², Б.И. Рачий¹

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

² Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, ул. Мурманская, 1, 02094 Киев, Украина

В работе с использованием методов гальваностатического разряда и циклической вольтамперометрии исследованы возможности использования пористого углеродного материала, полученного из антрацита, как электрода литиевых источников тока. Установлено, что максимальное значение удельной емкости источника тока 1440 мА ч/г достигается при использовании материала с максимальной удельной поверхностью (990 м²/г) и общим объемом пор (0,59 см³/г). Процессы, протекающие в электрохимической системе Li | LiBF₄ (γ-бутиролактон) | C, обусловлены необратимым формированием твердотельного слоя на поверхности частиц углеродного материала и обратным образованием нестехиометрических фаз внедрения Li_xC.

Ключевые слова: Пористый углеродный материал, Антрацит, Удельная поверхность, Литиевый источник тока, Удельная емкость.

Anthracite-derived Porous Carbon as Electrode Material of Lithium Power Sources

V.I. Mandzyuk¹, V.A. Povazhnyi², B.I. Rachiy¹¹ *Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*² *Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, 1, Murmanskaya Str., 02094 Kyiv, Ukraine*

The possibilities of using of anthracite-derived porous carbon material as an electrode of lithium power sources are investigated in the work by the methods of galvanostatic discharge and cyclic voltammetry. It is established that the maximum value of the specific capacity of the power source of 1440 mA h/g is achieved when using a material with a maximum surface area (990 m²/g) and a total pore volume (0.59 cm³/g). Processes occurring in the electrochemical system Li|LiBF₄ (γ-butyrolactone)|C are related to the irreversible formation of a solid-state layer on the surface of carbon particles and the reversible formation of non-stoichiometric insertion phases Li_xC.

Keywords: Porous carbon material, Anthracite, Specific surface, Lithium power source, Specific capacity.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M.A. Ahmed, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **312**, 131 (2008).
2. R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens, E.S. Rubin, *J. Clean. Prod.* **103**, 286 (2015).
3. A.L. Ahmad, Z.A. Jawad, S.C. Low, S.H.S. Zein, *J. Memb. Sci.* **451**, 55 (2014).
4. D. Bastani, N. Esmaili, M. Asadollahi, *J. Ind. Eng. Chem.* **19**, 375 (2013).
5. W. Wei, H. Liang, K. Parvez, X. Zhuang, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **53**, 1570 (2014).
6. X.-Y. Liu, M. Huang, H.-L. Ma, Z.-Q. Zhang, J.-M. Gao, Y.-L. Zhu, X.-J. Han, X.-Y. Guo, *Molecules* **15**, 7188 (2010).
7. Z.S. Iro, C. Subramani, S.S. Dash, *Int. J. Electrochem. Sci.* **11**, 10628 (2016).
8. I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, R.P. Lisovsky, B.I. Rachiy, *J. Nano- Electron. Phys.* **8** No 4, 04006 (2016).
9. Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurcenyuk, I.I. Semenchuk, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 2, 02017 (2015).
10. Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurcenyuk, I.I. Semenchuk, V.B. Boledzyuk, A.D. Shevchenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **9** No 3, 03011 (2017).
11. V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, R.P. Lisovskyy, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 1, 01017 (2014).
12. X. Lian, Q. Li, Y. Zhao, S. Liu, H. Liu, H. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.* **13**, 2474 (2018).
13. M.A. Lillo-Rodenas, D. Losano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon* **39**, 751 (2001).
14. A. Perrin, A. Celzard, A. Albinia, J. Kaczmarczyk, J.F. Mareche, G. Furdin, *Carbon* **42**, 2855 (2004).
15. Л.В. Головко, О.В. Мельничук, В.А. Бортишевський, Т.В. Ткаченко, В.А. Поважний, *Катализ и нефтехимия* **19**, 82 (2011) (L.V. Holovko, O.V. Mel'nichuk, V.A. Bortyshevs'kyi, T.V. Tkachenko, V.A. Povazhnyi, *Katalyz y neftekhymyya* **19**, 82 (2011) [In Russian]).
16. B.K. Ostafychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, R.P. Lisovsky, V.I. Mandzyuk, P.I. Kolkovsky, R.I. Merena, M.V. Berkeshchuk, L.V. Golovko, *J. Nano- Electron. Phys.* **9** No 5, 05001 (2017).
17. D. Lozano-Castelló, F. Suárez-Garsía, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Porous texture of carbons in Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems* (F. Béguin, E. Frackowiak, Boca Raton-New York: CRC Press - Taylor and Francis Group: 2002).
18. M.H. Abdullah, A.N. Yusoff, *J. Alloy. Compd.* **233**, 129 (1996).
19. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated carbon* (Amsterdam: Elsevier: 2006).