

Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів суперконденсаторів

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, М.М. Кузисин*, Б.І. Рачій, Р.А. Заторський,
Р.П. Лісовський, В.І. Мандзюк

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

(Одержано 14.05.2013; опубліковано online 17.10.2013)

Хімічна активація нанопористого вуглецевого матеріалу азотною кислотою з подальшою активацією в потоці аргону при різних температурах ініціює утворення на поверхні матеріалу амідних, пірольних та піридинних сполук азоту, які покращують гідрофільні властивості та підвищують його електропровідність. Значення питомої ємності N-збагаченого вуглецевого матеріалу у водному розчині КОН зростає на 30 %, а додаткова термічна обробка в інтервалі температур 440...460 °C збільшує її ще на 10 %.

Ключові слова: Нанопористий вуглецевий матеріал, Подвійний електричний шар, Псевдоємність, Поверхневі функціональні групи, Суперконденсатор.

PACS numbers: 61.43.Gt, 81.07.Wx, 82.45.Jn,
85.45.Yx, 84.60.Ve

1. ВСТУП

Найбільш дослідженим електродним матеріалом суперконденсаторів (СК) залишається активоване вугілля, яке характеризується пористою структурою, високорозвиненою поверхнею, доброю поляризованістю, доступністю і дешевизною виробництва. Однак є ряд факторів, які стримують його широке застосування в пристроях генерування і накопичення електричної енергії. Серед них виділяють внутрішній опір СК, який залежить від йонної провідності електроліту та величини провідності вуглецевого матеріалу. Електропровідність нанопористого вуглецевого матеріалу (НВМ) зменшується зі збільшенням пористої структури, внаслідок розривів провідних шляхів та зростання контактної опору між частинками. Контактний опір залежить від стану поверхні та опору на межі розділу електрод / електроліт [1, 2]. Велика питома площа поверхні також обмежує просторову ємність, яка негативно впливає на потужнісні властивості СК. Крім того, НВМ характеризується високою активністю поверхні, яка пов'язана з наявністю різного роду функціональних груп. Адсорбовані на поверхні вугілля функціональні групи можуть взаємодіяти з електролітом, особливо органічним, що призводить до його розкладання і скорочення кількості циклів роботи СК [2].

Вуглецеві матеріали з функціональними групами на поверхні поряд з ємністю подвійного електричного шару (ПЕШ), яка виникає внаслідок електростатичної адсорбції йонів електроліту на межі розділу електрод / електроліт, володіють псевдоємністю, яка пов'язана з переносом заряду чи маси між матеріалом електрода і йонами електроліту [3]. В роботах [3, 4] показано, що наявність атомів O, N, B і P на поверхні НВМ призводить до збільшення питомих енергетичних характеристик СК за рахунок виникнення псевдоємності. Особливо даний ефект проявляється при наявності на поверхні кисню та азоту [4].

Перспективним електродним матеріалом є активоване вугілля, збагачене азотом. Домішкові атоми

азоту змінюють електронну структуру поверхневого шару вуглецю, яка впливає на процеси заряду / розряду ПЕШ, а також беруть участь в фарадеївських реакціях, які відповідальні за псевдоємність. В роботах [5, 6] показано вклад псевдоємності в процес накопичення електричної енергії суперконденсаторів, електроди яких виготовлені з N-збагачених вуглецевих матеріалів. Псевдоємність пов'язана з оборотними редокс реакціями і залежить від кількості азоту в поверхневих функціональних сполуках, а також від зміни поверхневого шару вуглецю, що зумовлено включенням атомів азоту у його структуру. Найбільший ефект здійснюють сполуки азоту, які формуються на гексагональних ґратках вуглецю. Крім того, цей вплив може підсилюватись або послаблюватись поверхневими оксидними групами, переважно фенольними і карбоксильними [7]. Крім цього, гетероатоми активованого вугілля, які є інертні при робочих потенціалах СК, здатні покращувати гідрофільність поверхні вуглецю електролітом. Вони локально змінюють електростатичне поле пор, яке підсилює взаємодію з полярними молекулами води [3, 5], і тим самим збільшують питому ємність електродів через кращий доступ йонів електроліту до пор і відповідно залучення додаткової поверхні до процесів заряду / розряду.

Вклад псевдоємності для N-збагаченого вуглецевого матеріалу залежить, в значній мірі, від методу його отримання. Якщо використовується азотовмісний прекурсор, наприклад, меламін чи поліакрилонітрил, то можна отримати вуглецевий матеріал, який збагачений, перш за все, неактивними сполуками азоту, що змінюють його електронну структуру. Якщо введення азоту здійснюється хімічною модифікацією НВМ азотовмісними реактивними речовинами, наприклад амонієм, сечовиною, азотною кислотою, то на краях графенової структури формуються реактивні сполуки азоту, які можуть брати участь в фарадеївських редокс реакціях [8]. Розміщення азотних функціональних груп в структурі вуглецевого матеріалу схематично представлено на рис. 1 [2].

* myroslav.kuzyshyn@gmail.com

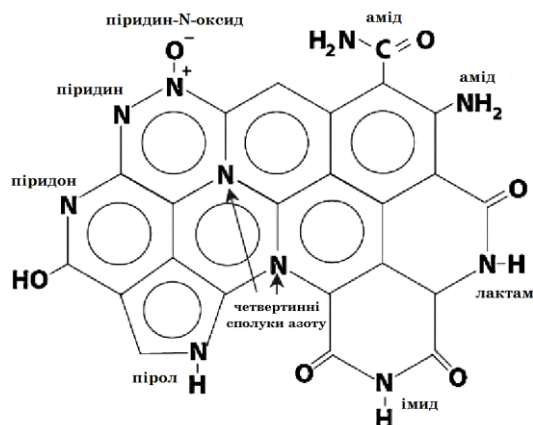


Рис. 1 – Азотні функціональні групи на поверхні вуглецевого матеріалу

Метою роботи було отримати N-збагачений нанопористий вуглецевий матеріал, в якому хімічна модифікація прекурсора концентрованою азотною кислотою проводиться перед термічною активацією, та встановити роль поверхневих функціональних груп вугілля на його пористу структуру і на електрохімічні властивості СК.

2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідний матеріал отримували з сировини рослинного походження методом гідротермальної карбонізації при тиску водяної пари $(12...15) \cdot 10^5$ Па [9]. Одержане вугілля механічно подрібнювали і змішували з калій гідроксидом і водою у відношенні 1:1:1. Отриману суміш перемішували протягом години при температурі $50...80$ °C, після чого витримували при температурі 105 ± 10 °C протягом 24 годин до постійної маси. Термічну активацію приготуваної суміші проводили у вертикальній трубчастій печі в атмосфері сухого аргону. Спочатку суміш нагрівали з швидкістю 10 °C/хв. до 900 °C та витримували при даній температурі протягом години, а потім швидко охолоджували в потоці аргону до кімнатної температури. Тверді продукти термолізу відмивали від луку послідовно дистильованою водою, $0,1$ М розчином HCl і знову водою до відомої реакції на йони Cl⁻ (по AgNO₃). Отримане вугілля сушили при 105 ± 10 °C до постійної маси [10]. Для формування азотних гетероатомів на поверхні матеріалу використовували азотну кислоту. Для цього до 12 г вуглецевого матеріалу додавали 160 мл 65% розчину HNO₃. Отриману суспензію ретельно перемішували з допомогою магнітної мішалки при кімнатній температурі протягом 3 годин, після чого промивали дистильованою водою до отримання нейтрального рН та висушували на повітрі при температурі 65 ± 5 °C протягом доби. Активацію таким чином N-збагаченого НВМ проводили у вертикальній трубчастій печі при різних температурах ($150...750 \pm 10$ °C) в потоці аргону протягом години.

Площу поверхні і загальний об'єм пор НВМ визначали на основі ізотерм адсорбції / десорбції азоту при температурі -196 °C на приладі Quantachrome Autosorb. Перед вимірюваннями зразки дегазували при 180 °C протягом 18 год. Величину питомої поверх-

ні $S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) визначали багатоточковим методом ВЕТ в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $P/P_0 = 0,050...0,035$. Загальний об'єм пор V_{total} ($\text{см}^3/\text{г}$) розрахований за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0 \sim 1,0$. Об'єм мікропор V_{micro} ($\text{см}^3/\text{г}$), питому поверхню мікро- S_{micro} ($\text{м}^2/\text{г}$) і мезопор S_{mezo} ($\text{м}^2/\text{г}$) знаходили за t -методом [11].

ІЧ-спектри зразків НВМ отримані на приладі FT-IR Thermo Nicolet у режимі відбиття. Для цього зразки змішувалися з KBr у співвідношенні 1 : 100.

Електрохімічні дослідження проводились у двоелектродній комірці з використанням спектрометра Autolab PGSTAT / FRA-12. Електроди досліджуваних СК виготовлялись у формі ламельок із суміші складу:

$$\langle \text{НВМ} \rangle : \langle \text{СД} \rangle : \langle \text{ЗМ} \rangle = \langle 75 \rangle : \langle 20 \rangle : \langle 5 \rangle,$$

де СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza), ЗМ – полімерне зв'язуюче Ф-4D (ВАТ Галоген) [12]. Сформовані електроди просочували електролітом, розділяли сепаратором та поміщали в двоелектродну комірку типорозміру “2525”, яку герметично закривали. В якості електроліту був використаний 30% водний розчин KOH.

Для дослідження електрохімічних властивостей використовували гальваностатичне та потенціодинамічне циклювання та електрохімічну імпедансну спектроскопію (EIS) в діапазоні частот $10^{-2}...10^5$ Гц. За допомогою даних гальваностатичних вимірювань обчислювали питому ємність вуглецевого матеріалу в залежності від розрядного струму, який змінювався в межах від 1 до 100 мА. Питому ємність (C_{num}) та внутрішній опір (R) обчислювали за формулами: $C_{\text{num}} = 2I_p t_p / [(U - \Delta U)m]$ і $R = 0,5 \Delta U / I_p$, де I_p – розрядний струм, t_p – час розряду, U – максимальна напруга заряду, ΔU – спад напруги після закриття розрядного кола, m – маса НВМ.

Дані EIS моделювали до типових еквівалентних електричних схемах за допомогою комп'ютерної програми ZView2.

3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Інформацію про стан поверхні НВМ до та після обробки азотною кислотою на предмет наявності поверхневих функціональних груп можна отримувати на основі аналізу даних ІЧ-спектроскопії, яка використовується, в основному, як якісний метод для оцінки хімічної структури вуглецевих матеріалів [7]. Отримані спектри подають в інверсному вигляді, в зв'язку з поглинанням майже всього випромінювання видимого спектру вуглецевим матеріалом, а піки поглинання, як правило, є результатом накладання спектрів різних типів груп [13].

Всі спектри (рис. 2) характеризуються смугами поглинання в околі 256 см^{-1} , яку пов'язують з деформаційними коливаннями $\delta(-\text{C}-\text{C}-)$ парафінових сполук, частота яких зменшується при подовженні ланцюга. Смуги поглинання, які лежать нижче 800 см^{-1} , приписують бічним деформаційним коливанням C – H груп, розташованих на краях ароматичних площин [14]. Після хімічної активації азотною кислотою ці смуги зникають. Для вихідного вуглецевого матеріалу АС (табл. 1) спостерігаються смуги в

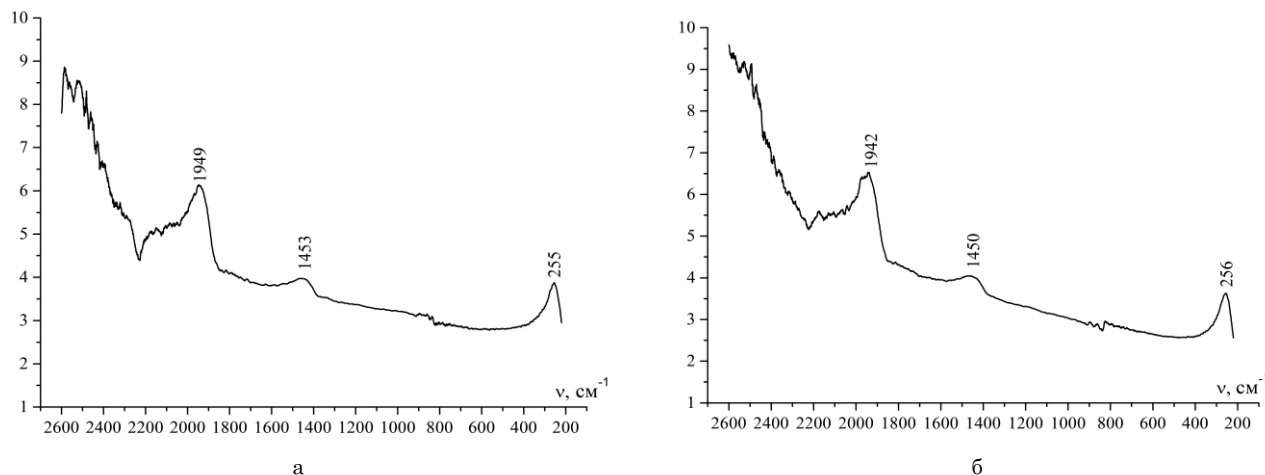


Рис. 2 – ІЧ-спектри поверхні НВМ до (а) та після (б) обробки азотною кислотою

Таблиця 1 – Фізичні характеристики НВМ

Зразок	T^2 , °C	S_{total} , м²/г	S_{micro} , м²/г	S_{meso} , м²/г	V_{total} , см³/г	V_{micro} , см³/г
АС¹	-	1257	1230	27	0,539	0,495
CN-0	-	1158	1130	27	0,493	0,453
CN-1	150	1197	1170	26	0,506	0,469
CN-2	250	1251	1219	31	0,539	0,491
CN-3	350	1308	1278	30	0,554	0,512
CN-4	450	1339	1303	36	0,577	0,523
CN-5	550	1329	1299	30	0,558	0,517
CN-6	650	1292	1261	31	0,547	0,504
CN-7	750	1237	1203	33	0,533	0,483

¹ АС – вихідний вуглецевий матеріал;
² T – температура активації в потоці аргону.

околі 1453 і 1950 cm^{-1} , які відповідно вказують на валентні коливання ν ($-C-C-$ або $-C=C-$) та площинні деформаційні коливання δ ($-C-C-$ або $-C=C-$). Крім того смуга 1400...1460 cm^{-1} свідчить про моди коливання $C-OH$, ароматичних $C-S$ сполук та бензольних CH_2/CH_3 зв'язків (1454 cm^{-1}). Зменшення інтенсивності та зміщення піку поглинання (1450 cm^{-1}) на ІЧ-спектрі зразка CN-0, ймовірно, зумовлено зміною хімічного складу поверхні матеріалу, внаслідок обробки кислотою. Дане припущення підтверджується накладанням в зазначеній смузі мод коливання $C-N-H$ (1400...1460 cm^{-1}), $N-H$ та $C=N$ (1560...1570 cm^{-1}), що свідчить про утворення амідних, пірольних та піродинних сполук азоту [7, 13].

Ізотерми адсорбції / десорбції N_2 при температурі $-196^\circ C$ для різних НВМ показані на рис. 3. Для хімічно модифікованих зразків форми ізотерм не змінюються. Спостерігається незначне зменшення об'єму сорбованого азоту для зразків CN-0 і CN-1 відносно ізотерми для АС, що свідчить про блокування пор гетероатомами азоту. При зростанні температури термічної обробки вуглецевих матеріалів від $150^\circ C$ до $450^\circ C$ спостерігається збільшення кількості сорбованого азоту, а після $450^\circ C$ відбувається її спад. Всі ізотерми належать до I типу згідно IUPAC класифікації, для яких характерна петля гістерезису категорії H4 при відносному тиску $\sim 0,5$. Іншими словами, сорбційні процеси відбуваються переважно в вузьких мікропорах [15].

В табл. 1 подані характеристики поверхні та пористої структури вуглецевих матеріалів до та після

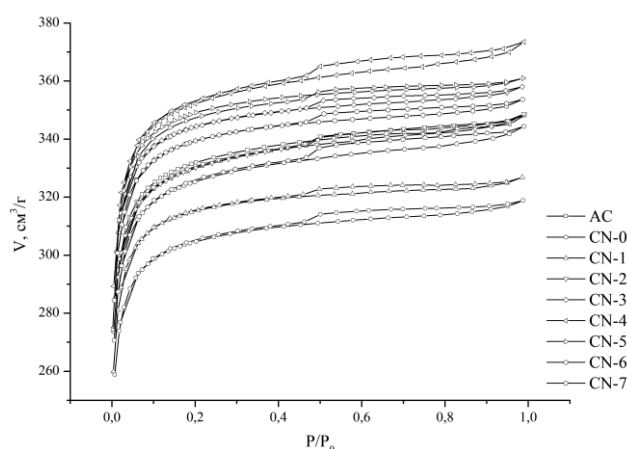


Рис. 3 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту при температурі $-196^\circ C$

хімічної активації, отримані з ізотерм адсорбції/десорбції (рис. 3). Результати показали зменшення питомої площі поверхні та об'єму пор НВМ після хімічної дії концентрованої азотної кислоти. По-перше, це зумовлено тим, що вуглецеві матеріали адсорбують йони і молекули реактивних речовин, в результаті чого зменшується активна площа та об'єм пор, а, по-друге, поверхневі гетероатоми зменшують розмір пор і навіть можуть закривати частину мікропор [6]. Після термічної обробки при температурах $\leq 450^\circ C$ в потоці аргону спостерігається збільшення питомої поверхні, що зумовлено виділенням деякої кількості поверхневих функціональних груп з поверхні матеріалу. При збільшенні температури відбувається вигорання вуглецевого матеріалу за участю гетероатомів кисню та азоту, в результаті чого зменшується мікропориста поверхня [9].

На рис. 4 показаний розподіл пор за розмірами для вуглецевих матеріалів, який отриманий методом DFT. Як слідує з рисунка, практично вся поверхня формується за рахунок мікропор розміром 0,65...1,25 нм. Хімічна обробка збільшує кількість пор розміром 0,65...0,85 нм, а додаткова температурна обробка при $450^\circ C$ викликає збільшення розміру пор з 0,65...1,05 нм до 1,05...1,25 нм в результаті випаровування окремих адсорбованих речовин в процесі синтезу матеріалу та вигорання деяких поверхневих сполук.

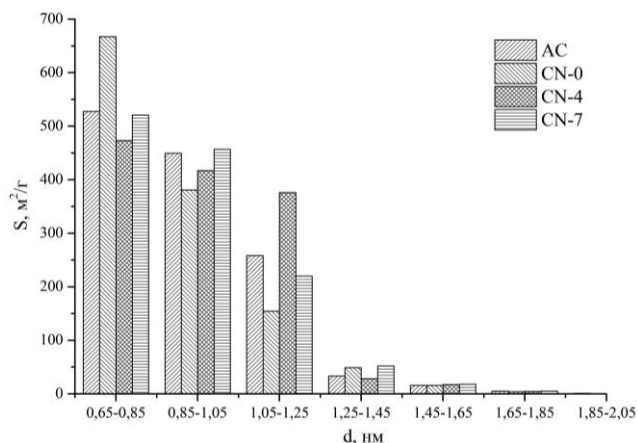


Рис. 4 – Гістограма порівняння розподілу пор за розміром НВМ

На рис. 5а подана залежність питомої ємності від струму розряду. Як видно з рис. 5а, впровадження азоту в НВМ збільшує питому ємність відповідних СК на 30 % навіть при зменшенні питомої поверхні вуглецевого матеріалу (зразок CN0). Таким чином, вклад в загальну ємність вносять не тільки ємність ПЕШ, яка пропорційна площі поверхні, але й ємність, обумовлена наявністю функціональних груп, які ініціюють фарадеївські процеси. Аналіз ГЧ-спектрів НВМ вказує на те, що в результаті обробки кислотою утворюються сполуки азоту на поверхні нанопористого вуглецю. Відомо, що вони є активними в лужних електролітах, як наслідок відбувається додаткове накопичення заряду за рахунок псевдоємності [2, 3]. Слід відмітити, що гетероатоми азоту і кисню збільшують полярність та покращують гідрофільні властивості НВМ, таким чином збільшуючи адсорбцію йонів електроліту і активну площу поверхні, яка бере участь у формуванні ПЕШ. Крім того, збільшення питомої ємності СК можливе внаслідок термічної активації N-збагаченого НВМ в потіці аргону. Ємність СК зростає на 10 % з підвищенням температури активації до 450 °С, що зумовлено розкриттям пор поверхневими гетероатомами. Однак, подальше зростання температури активації понад 450 °С зменшує значення ємності через вигорання пористої структури. Ці результати добре узгоджуються з даними порометрії, які показали змен-

шення питомої поверхні для термічно активованих зразків при температурах більше 550 °С. Очевидно, що властивості електродного вуглецевого матеріалу залежить не тільки від кількості, але й від типу поверхневих груп.

Для пористих електродів характерне зменшення питомої ємності при збільшенні струму розряду (рис. 5а) через дифузію в порах йонів електроліту. Зростання дифузійного опору переносу йонів до поверхні матеріалу особливо проявляється в мікропорах [3]. Хімічна активація НВМ не змінює залежність величини ємності від розрядного струму. Найбільше значення ємності 200 Ф/г при 10 мА отримано для зразка CN-4. Збільшення розрядного струму до 100 мА веде до зменшення ємності на 17 %.

На рис. 5б представлено спад напруги на СК від струму розряду, який вказує на наявність внутрішнього опору і залежить від опору струмовідводів, провідності електроліту і матеріалу електродів, опору перенесення йонів. Як було зазначено, хімічна обробка HNO₃ спричиняє формування поверхневих гетероатомів азоту, які покращують гідрофільність поверхні вуглецевих матеріалів, що призводить до зменшення внутрішнього опору на 40 % (рис. 5б). Подальша термічна обробка N-збагаченого матеріалу при температурах до 450 °С також зменшує стрибок потенціалу ще на 20 %, що зумовлено розблокуванням мезопор та виділенням оксидних груп. При збільшенні температури активації понад 450 °С спостерігається зростання електроопору, що викликано зменшенням гідрофільної здатності поверхні активного матеріалу в результаті виділення сполук азоту.

На рис. 6 показані циклічні вольтамперограми вуглецевих матеріалів в 30 % водному розчині КОН при лінійній розгортці електродного потенціалу 1 мВ/с. Криві мають симетричну майже прямокутну форму без очевидних редокс піків, що вказує на домінування процесів електростатичного накопичення електричного заряду на межі розділу електрод / електроліт [3]. Незначний пік при потенціалах 0,85...1 В обумовлений виділенням кисню, який розчинений в електроліті та адсорбований поверхнею активного матеріалу [1]. N-збагачені зразки CN-0...CN-7 здатні накопичувати більшу кількість енергії, що викликано електрохімічно активними

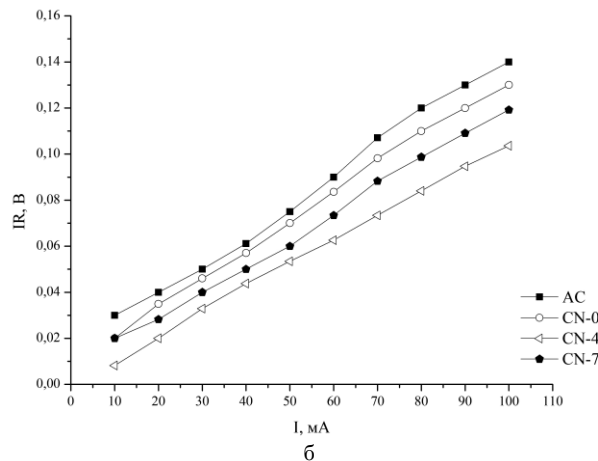
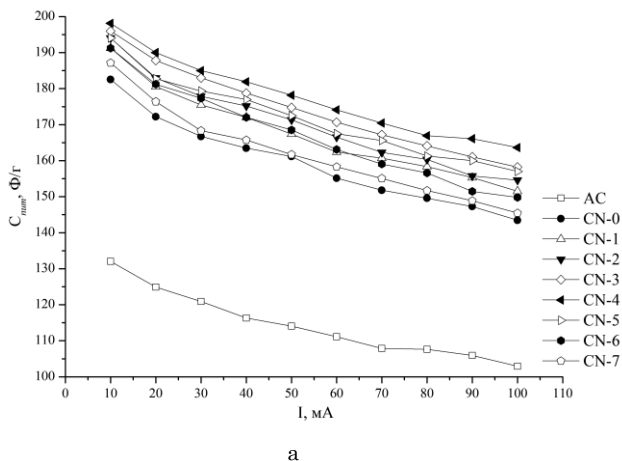


Рис. 5 – Залежності питомої ємності (а) та стрибка напруги (б) СК від струму розряду

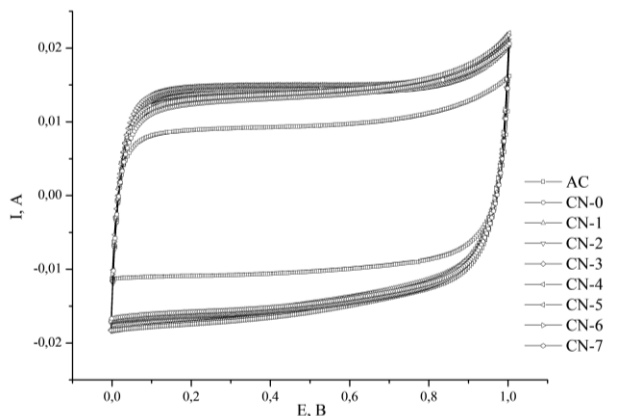


Рис. 6 – Потенціодинамічні характеристики СК, сформованих на основі nanopористих вуглецевих матеріалів, $s = 1$ мВ/с

сполуками азоту. Отримані експериментальні дані підтверджують теоретичні розрахунки, проведені в [16]. Квантово-хімічні обчислення [16] показали, що пірольні сполуки азоту стимулюють перенесення заряду в вуглецевій матриці, надаючи їй напівпровідникові характеристики і збільшуючи каталічну сприйнятливості вугілля в реакції переносу електронів. Енергія, яка накопичується в СК з термічно модифікованими вуглецевими електродами, зростає і досягає максимального значення при температурі 450 °С, а потім спадає при збільшенні температури активації. Ці результати підтверджують попередні висновки, що термічна обробка впливає тільки на площу поверхні, яка бере участь у формуванні ПЕШ. На рис. 7 наведені годографи імпедансу досліджуваних зразків в діапазоні частот $10^{-2} \dots 10^5$ Гц. Для зразка АС спостерігається півколо в діапазоні високих частот, що свідчить про опір між електродом та струмовідводом, а також про низьку електропровідність між частинками вуглецю [17]. На годографах імпедансу для зразків CN-0...CN-7 у височастотному діапазоні спостерігається вирівнювання даної ділянки, оскільки гетероатоми, які утворюються в результаті окислення поверхні активованого вугілля азотною кислотою, покращують електропровідність вуглецевої поверхні. Як видно з рис. 7, опір спадає при збільшенні температури до 250 °С. Збільшення температури активації веде до видалення поверхневих функціональних груп. При температурах вище 550 °С електричний опір конденсаторної системи практично не змінюється. Найявніше півколо в діапазоні високих та середніх частот вказує на фарадівський опір, викликаний псевдоємністю. Уявна частина імпедансу різко зростає в низькочастотному діапазоні під кутом, близьким до 90°, тобто накопичення енергії відбувається за рахунок формування ПЕШ на границі розділу електрод / електроліт [4].

Моделювання результатів імпедансної спектроскопії дозволяє проаналізувати електрохімічну поведінку конденсаторів. На рис. 8 подана еквівалентна електрична схема N-збагаченого НВМ. В схемі R – опір електроліту, матеріалу електрода та опір, зумовлений конструкцією комірки. Провідники і підвідні контакти викликають індуктивність L . Елементи $C1$ і $R1$ відповідно моделюють ємність міжзеренних меж та опір перенесення заряду через міжзеренні межі в матеріалі електрода [1]. Крім того, елемент $R1$

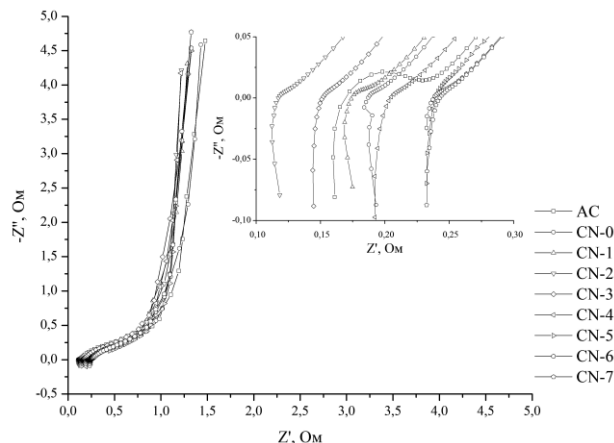


Рис. 7 – Діаграми Найквіста для конденсаторних систем у водному електроліті КОН

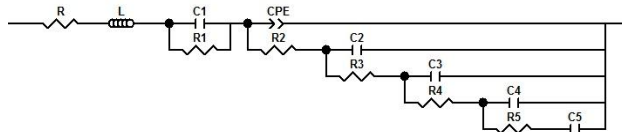


Рис. 8 – Еквівалентна електрична схема для суперконденсатора на основі модифікованого вуглецевого матеріалу

враховує зміни електричних властивостей поверхні вуглецю, які викликані сполуками азоту. Елемент постійної фази CPE пов'язаний з механізмом псевдоємнісного накопичення енергії, в результаті редокс реакцій гетероатомів азоту, він також враховує неоднорідність ємності, зумовленої пористою структурою НВМ. RC-ланки відповідають ємності ПЕШ та опору електроліту в порах різного розміру. Співставляючи дані розподілу пор за розмірами (рис. 4) з RC-елементами еквівалентної схеми, можна стверджувати, що порам з розмірами 1,25...1,85 нм відповідають елементи $C2$ і $R2$, $C3$ і $R3$ – порам з діаметром 1,05...1,25 нм, $C4$ і $R4$ – 0,85...1,05 нм, $C5$ і $R5$ – 0,65...0,85 нм.

4. ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику впровадження азоту в НВМ, отриманий з сировини рослинного походження, шляхом хімічної відмивки в концентрованій азотній кислоті та подальшій термічній активації в потоці аргону.
2. Додаткова термічна активація азотовмісних вуглецевих матеріалів збільшує питому площу поверхні від 1160 м²/г до 1340 м²/г при збільшенні температури до 450 °С, в результаті чого зростає ємність на 10 % і зменшується внутрішній електроопір вдвічі.
3. Аналіз ГЧ-спектрів поверхні вуглецевих матеріалів вказує на присутність поверхневих функціональних груп які відповідальні за наявність мод коливання C – N – H, N – H та C = N, що свідчить про формування на поверхні НВМ амідних, пірольних та піридинних сполук азоту.
4. Згідно даних електрохімічних досліджень встановлено, що гетероатоми азоту покращують гідрофільні характеристики поверхні НВМ та збільшують її провідність. Як наслідок, питома ємність НВМ зростає на 30 % (з 114 Ф/г до 154 Ф/г при струмі розряду 50 мА).

Азотсодержащий нанопористый уголь для электродов суперконденсаторов

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, М.М. Кузишин, Б.І. Рачій, Р.А. Заторський,
Р.П. Лисовський, В.І. Мандзюк

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
ул. Шевченко, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна*

Хімічна активація нанопористого вуглеродного матеріалу азотною кислотою з послідувальною активацією в потоку аргону при різних температурах ініціює утворення на поверхні матеріалу амідних, пірольних і піридинних сполучень азота, які покращують гідрофільні властивості і підвищують його електропровідність. Значення удільної ємності N-обогаченого вуглеродного матеріалу в водному розчині КОН зростає на 30 %, а додаткова термічна обробка в інтервалі температур 440-460°C збільшує її ще на 10 %.

Ключевые слова: Нанопористый углеродный материал, Двойной электрический слой, Псевдоємність, Поверхнісні функціональні групи, Суперконденсатор.

Nitrogen-Containing Nanoporous Coal for Electrodes of Supercapacitors

B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, M.M. Kuzyshyn, B.I. Rachiy, R.A. Zatorskiy,
R.P. Lisovskiy, V.I. Mandzyuk

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

Chemical activation of nanoporous carbon material with nitric acid, followed by activation in a stream of argon at different temperatures, initiates formation on the surface of the material of amide, pyrrole and pyridine nitrogen compounds that improves the hydrophilic properties and increases its electrical conductivity. Value of the specific capacity of N-enriched carbon material in KOH aqueous solution increases by 30 % and an additional heat treatment in the temperature range of 440-460°C increases it by 10 %.

Keywords: Nanoporous carbon material, Electric double layer, Pseudocapacitance, Surface functional groups, Supercapacitor.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S.L. Revo, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, M.M. Kuzishin, *Surf. Eng. Appl. Elect.* **49** No1, 68 (2013).
2. D. Hulicova-Jurcakova, M. Kodama, S. Shiraishi, H. Hatori, Z.H. Zhu, G.Q. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1800 (2009).
3. J.W. Lang, X.B. Yan, W.W. Liu, R.T. Wang, Q.J. Xue, *Power Sour.* **204**, 220 (2012).
4. Y.R. Nian, H. Teng, *J. Electroanal. Chem.* **540**, 119 (2003).
5. F. Su, C.K. Poh, J.S. Chen, G. Xu, D. Wang, Q. Li, J. Lin, X.W. Lou, *Energ. Environ. Sci.* **4**, 717 (2011).
6. Y.R. Nian, H. Teng, *ECS* **149** No 8, 1008 (2002).
7. W. Shen, Z. Li, Y. Liu, *Recent Pat. Chem. Eng.* **1** No1, 27 (2008).
8. K. Jurewicz, R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Electrochim. Acta* **53**, 5469 (2008).
9. Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, В.І. Мандзюк, Р.П. Лисовський, Р.І. Мерена, І.В. Урубков, *ФХТТ* **10** №4, 803 (2009).
10. Ю.В. Тамаркіна, *Вопросы химии и химической технологии* №5, 54 (2009).
11. С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость: 20-е изд.* (Москва: Мир: 1984).
12. І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миролюк, Б.К. Остафійчук, Пат. 45576А, Україна, МКП7 Н01G2/00, Н01G4/00, Н01G5/00, Н01C7/00, опубл. 15.04.2002, бюл. № 4.
13. M. Zhu, C.J. Weber, Y. Yang, M. Konuta, U. Starke, K. Kern, A.M. Bittner, *Carbon* **46**, 1829 (2008).
14. R. Mahalakshmy, P. Indraneel, B. Viswanathan, *Indian. J. Chem. A* **48**, 352 (2009).
15. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57** No4, 603 (1985).
16. V.V. Strelko, V.S. Kuts, P.A. Trower, *Carbon* **38**, 1499 (2000).
17. X.L. Chen, W.S. Li, C.L. Tan, W. Li, Y.Z. Wu, *Power Sour.* **184**, 668 (2008).