

Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю як електроду літєвих джерел струму

В.І. Мандзюк^{1,*}, Н.І. Нагірна¹, Р.П. Лісовський²

¹ ДВНЗ “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 15.10.2013, у відредагованій формі – 14.11.2013, опубліковано online 06.04.2014)

У роботі досліджено вплив термічної модифікації на морфологію пористого вуглецевого матеріалу та питомі енергоємнісні параметри літєвих джерел струму, сформованих на його основі. Методом низькотемпературної порометрії визначено структурно-сорбційні характеристики досліджуваних матеріалів – питому поверхню, поверхню мікропор, загальний об'єм пор, об'єм мікропор, середній діаметр пор. На основі даних гальваностатичного переривчастого титрування розраховано коефіцієнт електростимульованої дифузії іонів літію в пористий вуглецевий матеріал.

Ключові слова: Пористий вуглецевий матеріал, Термічна модифікація, Морфологія, Електрохімічна інтеркаляція, Питома ємність, Питома енергія, Коефіцієнт дифузії.

PACS numbers: 81.05.Uw, 82.47.Aa

1. ВСТУП

Сучасні вимоги до електрохімічних джерел електричної енергії далеко не завжди задовольняються наявною базою електродних матеріалів як із-за їх низької енерговіддачі, так із-за дороговизни та негативного впливу на навколишнє середовище при отриманні та використанні [1, 2]. Одним із напрямків подолання вказаних проблем є пошук дешевих та екологічно безпечних матеріалів, що володіють високою енергетичною ємністю, яка може забезпечуватися при використанні в якості електродів літєвих джерел струму (ЛДС) вуглецевих матеріалів [3, 4].

Оскільки характеристики вуглецевих матеріалів визначаються не індивідуальними властивостями вуглецю, а вихідними вуглецьвмісними речовинами та умовами їх обробки [5-7], то це відкриває можливість створення вуглецевих матеріалів з широким спектром фізико-хімічних, каталітичних і електрокаталітичних властивостей.

Тому метою даною роботи є встановлення взаємозв'язку між режимами термічної модифікації (температура і час) пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) та їх морфологією і з'ясування даного впливу на питомі енергоємнісні параметри ЛДС, сформованих на основі ПВМ.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Вихідним зразком був ПВМ, отриманий методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини при температурі 750 °С. Його модифікація проводилася при температурах $T_{\text{мод}}$ 300, 400, 500 °С (час модифікації $t_{\text{мод}}$ становив 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 год) і 600 °С ($t_{\text{мод}}$ становив 0,25; 0,5; 0,75 і 1 год) на повітрі в печі муфельного типу СНОЛ-40/1300. Менші часи модифікації ПВМ при температурі 600 °С обумовлені тим, що при заданій температурі подальша термообробка призводить практично до повного вигорання матеріалу.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик (питомої поверхні, поверхні мікропор, загального об'єму пор, об'єму мікропор, середнього діаметру пор) досліджуваних матеріалів проводили методом ізотермічної адсорбції / десорбції азоту при температурі кипіння азоту ($T = -196$ °С) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі 180 °С впродовж 20 год.

Робочий електрод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу та зв'язуючого компонента (тефлону) у співвідношенні 96 % : 4 % відповідно. Дані складники механічним способом перемішувалися для отримання однорідної суміші, до якої потім для досягнення пастоподібної консистенції додавався ацетон. Отриману пульпу наносили на нікелеву сітку розміром 5×5 мм². Для видалення фізично сорбованої води та залишків ацетону проводилося висушування робочого електроду при температурі 120 °С впродовж 2 год. Два інші електроди – допоміжний і порівняльний – виготовляли із літєвої фольги шляхом її напресовування на нікелеву сітку. Електроди опускалися в розчин електроліту і проводилася герметизація елемента. Як електроліт використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію ($LiBF_4$) в γ -бутиролактоні. Усі операції по виготовленню елемента проводилися в сухому боксі, осушеному P_2O_5 та заповненому аргоном. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літєвого електроду порівняння становив 3,2-3,4 В.

Електрохімічне впровадження іонів літію в ПВМ здійснювалося в гальваностатичному режимі при густині струму 40 мкА/см² (2 мА/г) на автоматичній установці TIONiT P2.00-xx.

Потенціодинамічні дослідження проводилися при кімнатній температурі з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab (Голландія) в

* mandzyuk_vova@rambler.ru

діапазоні напруг $3,3 \pm 0,01$ В. Швидкість сканування становила $0,5$ мВ/с.

Для визначення коефіцієнта електростимульованої дифузії іонів літію в ПВМ використали метод гальваностатичного переривчастого титрування (ГСІТ), який базується на хронопотенціометрії, у процесі якої іони літію протягом обмеженого періоду часу τ інтеркалюються в електродний матеріал при прикладанні невеликого постійного струму, по завершенню якого матеріал характеризується вмістом літію $x + \Delta x$. Дослідження проводилися на автоматичній установці TIONiT P2.00-xx.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Оскільки в ЛДС електрохімічні процеси протікають тільки в тій частині електродного матеріалу, поверхня якого контактує з електролітом, то, з огляду на це, необхідно володіти знаннями щодо величини відкритої пористості вуглецевого матеріалу. У цьому плані інформативним є метод низькотемпературної порометрії, що базується на отриманні ізотерм сорбції азоту, які є вихідною експериментальною базою для всіх подальших розрахунків та інтерпретацій. Проводячи якісний аналіз ізотерм сорбції вихідного і термічно модифікованих ПВМ, бачимо суттєві відмінності (рис. 1).

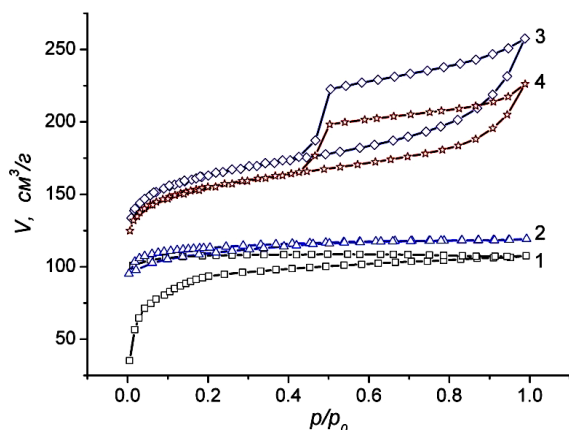


Рис. 1 – Ізотерми сорбції азоту вихідного (1) та модифікованих при температурах 300 °С (2), 400 °С (3) і 500 °С (4) ПВМ

Для ПВМ, модифікованих при 300 °С при всіх часах модифікації, ізотерма сорбції за виглядом не міняється: вона належить до I типу ізотерм, що властиво мікропористим матеріалам (рис. 1, крива 2). На відміну від вихідного матеріалу, гістерезис низького тиску у даних зразках виражений слабше, що, ймовірно, обумовлене зменшенням необоротного утримування молекул азоту в порах, розмір яких близький до розміру молекул азоту, за рахунок появи на поверхні частинок вуглецю функціональних груп, що містять кисень. Об'єм адсорбованого газу для даних матеріалів є дещо більшим, ніж для вихідного зразка. Такий же тип ізотерми характерний і для ПВМ, модифікованого при 400 °С впродовж $0,5$ год. Проте, при зростанні часу модифікації ($t_{\text{мод}} = 1 \div 3$ год) та збільшенні температури модифікації до 500 °С вид кривих різко міняється. На ізотермах сорбції вказаних

матеріалів з'являється гістерезис в діапазоні відносних тисків $p/p_0 = 0,42 \div 1$, який належить до типу H4 за класифікацією IUPAC [8] і, як правило, пов'язується з капілярною конденсацією в мезопорах (рис. 1, криві 3 і 4). Величина гістерезису при збільшенні тривалості модифікації також зростає і лежить в межах $\Delta V = 3 \div 43$ см³/г ($T_{\text{мод}} = 400$ °С) і $\Delta V = 8 \div 31$ см³/г ($T_{\text{мод}} = 500$ °С). Гістерезис низького тиску в даних зразках відсутній.

Для ПВМ, модифікованого при 600 °С, ізотерма сорбції є подібною до кривих 3 і 4 на рис. 1, проте за рахунок менших часів модифікації гістерезис високого тиску виражений слабше (його величина при тиску $p/p_0 = 0,7$ становить 3 см³/г) і при $t_{\text{мод}} = 1$ год він зникає, що вказує на формування матеріалу, що володіє мікропористою структурою.

Аналіз кривих сорбції дозволив отримати кількісні характеристики пористої структури термічно модифікованих ПВМ (табл. 1): S – величина питомої поверхні, яка визначалася методом ВЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) [9]; S_{micro} , S_{ext} – поверхня мікропор і зовнішня поверхня пор відповідно, розраховані t -методом [10]; V – сумарний об'єм пор, розрахований за об'ємом адсорбованого азоту при відносному тиску $p/p_0 > 0,995$; V_{micro} – об'єм мікропор, отриманий t -методом; V_{meso} – об'єм мезопор, який визначався за формулою $V_{\text{meso}} = V - V_{\text{micro}}$; d – середній діаметр пор.

Як слід з отриманих даних, термічна модифікація ПВМ при всіх використовуваних температурах призводить до збільшення питомої поверхні і поверхні мікропор. Ефект найяскравіше виражений для температур модифікації 400 і 500 °С, для яких дані величини збільшуються майже у 2 рази. Така ситуація пов'язана, насамперед, із частковим вигоранням приповерхневих шарів частинок вуглецю, що призводить до розкриття замкнутої пористості матеріалу. Дещо іншою є ситуація із розвитком мезопористої структури ПВМ. Якщо для вуглеців, модифікованих при температурах 400 і 500 °С, кількість та об'єм мезопор по відношенню до вихідного матеріалу зростає в декілька разів, то модифікація при температурах 300 і 600 °С, навпаки, зумовлює зменшення їх величини. Ми вважаємо, що температура 300 °С є недостатньою для ефективного вигорання слабозв'язаних атомів вуглецю та злиття дрібних мікропор у мезопори.

Під час модифікації при температурі 600 °С створюються сильні градієнти температури в об'ємі зерен ПВМ, внаслідок чого відбувається трансформація їх структури – найбільш ймовірно, має місце ущільнення графенових шарів та зближення частинок одна до одної, що зменшує діаметр пор та сприяє переходу мезопор у мікропори. На користь останнього свідчать і дані по визначенню середнього діаметра пор (табл. 1), згідно з якими його величина зменшується від $1,937$ нм (вихідний зразок) до $1,650$ нм (час модифікації 3 год). Зазначимо, що частка питомої поверхні мікропор у всіх ПВМ незалежно від температури і часу модифікації перевищує 80 %, а для температур 300 і 600 °С вона сягає 96 %.

Проаналізуємо зміни, які відбуваються із об'ємом пор внаслідок модифікації. Об'єм мікропор, аналогічно як і їх поверхня, для всіх матеріалів зростають; спостерігається кореляція між залежностями

Таблиця 1 – Параметри пористої структури модифікованих ПВМ

$T_{\text{мод}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{мод}}, \text{ год}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}}/S, \text{ \%}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{meso}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}/V, \text{ \%}$	$d, \text{ нм}$
вихідний	–	343	292	51	86	0,166	0,123	0,043	74	1,937
300	0,5	361	339	51	94	0,158	0,145	0,013	92	1,746
	1	443	425	18	96	0,179	0,174	0,005	97	1,620
	1,5	434	410	24	95	0,179	0,163	0,016	91	1,654
	2	439	418	21	95	0,180	0,166	0,014	92	1,643
	2,5	451	424	27	94	0,184	0,164	0,020	89	1,637
	3	450	423	27	94	0,188	0,168	0,020	89	1,672
400	0,5	433	380	53	88	0,175	0,165	0,010	84	1,752
	1	513	453	60	88	0,232	0,179	0,053	77	1,809
	1,5	542	478	74	88	0,260	0,191	0,069	73	1,917
	2	573	500	73	87	0,285	0,203	0,085	71	1,990
	2,5	614	504	110	82	0,398	0,205	0,193	52	2,595
	3	652	535	117	82	0,413	0,215	0,198	52	2,538
500	0,5	526	463	63	88	0,252	0,186	0,066	74	1,913
	1	623	522	101	84	0,354	0,211	0,143	60	2,274
	1,5	616	519	97	84	0,361	0,211	0,150	58	2,344
	2	653	550	103	84	0,384	0,223	0,161	58	2,350
	2,5	586	492	94	84	0,350	0,200	0,150	57	2,387
	3	479	404	75	84	0,294	0,165	0,129	56	2,459
600	0,25	465	411	54	88	0,217	0,165	0,052	76	1,867
	0,5	497	464	33	93	0,221	0,184	0,037	83	1,778
	0,75	464	441	23	95	0,194	0,172	0,022	87	1,672
	1	457	439	18	96	0,189	0,171	0,018	90	1,650

$V_{\text{micro}} = f(T_{\text{мод}}, t_{\text{мод}})$ і $S_{\text{micro}} = f(T_{\text{мод}}, t_{\text{мод}})$. Загальний об'єм пор також зростає, проте для модифікованих при 300 °С ПВМ їх ріст, у порівнянні з іншими температурами, не суттєвий і становить всього 0,022 см³/г для $t_{\text{мод}} = 3$ год (для порівняння при тих же часах модифікації об'єм пор по відношенню до вихідного зразка зростає на 0,247 та 0,128 см³/г для $T_{\text{мод}} = 400$ °С і $T_{\text{мод}} = 500$ °С відповідно). Зміна об'єму мезопор є аналогічною до зміни їх поверхні, що зумовлено причинами, описаними вище. Найбільша кількість мезопор формується у зразках, модифікованих при температурах 400 і 500 °С – їх частка у загальному об'ємі пор наближається до 50 %.

Таким чином, проведення термічної модифікації вихідного зразка призводить до отримання ПВМ, пориста структура яких сформована як мікро-, так і мезопорами, кількість яких можна ефективно регулювати шляхом вибору температури і часу модифікації.

Для з'ясування впливу, який здійснює термічна модифікація ПВМ на питомі енергоємнісні параметри ЛДС (ступінь інтеркаляції x , питому ємність C_n , питому енергію E_n), сформованих на його основі, проводилася електрохімічна інтеркаляція іонів літію. Значення x визначалося за формулою $x = MI/nmF$, де M , m – молярна маса і маса ПВМ; I , t – струм і час розряду; n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції (для іонів літію $n = 1$); F – стала Фарадея. Для розрахунку питомої ємності C_n використовували рівність $C_n = It/m$, а питома енергія E_n визначалася як площа під розрядною кривою $U = f(C_n)$ (рис. 2).

Як слідує з результатів проведених досліджень, термічна модифікація помітним чином не міняє профілю розрядних кривих, що свідчить про проті-

кання в даних електрохімічних системах таких же процесів, що мають місце і для карбонізованих ПВМ. Для всіх модифікованих ПВМ на розрядних кривих спостерігаються ділянки швидкого спаду розрядної напруги, що пов'язані з реакціями на поверхні ПВМ (насамперед, відновлення поверхневих функціональних груп та формування поверхневого твердотілого шару (ПТШ) за рахунок розпаду електроліту [11]), та пологі ділянки, в межах напруг яких відбувається формування нестехіометричних фаз впровадження типу Li_xC . Зазначимо, що співпадіння розрядних профілів вихідного і модифікованих ПВМ має місце для зразків, що характеризуються розвинутою мікропористою структурою (рис. 2, криві 1 і 2).

При збільшенні температури і часу модифікації збільшується не тільки кількість мікропор, але й деяка їх частина переходить у мезопори. У результаті таких структурних змін відбувається збільшення розрядних напруг (рис. 2, крива 3), що призводить, насамперед, як до зростання питомої енергії, так і питомої ємності електрохімічної системи (табл. 2).

Як слідує з даних табл. 2, максимальним значенням питомої ємності та енергії володіє електрохімічна система на основі ПВМ, модифікованих при температурах 400 і 500 °С впродовж 2,5 год. При їх використанні в ЛДС величина питомої ємності та енергії зростає в 1,3 та 2,3 рази відповідно порівняно з вихідним матеріалом.

Проаналізуємо, яким чином вплинула термічна модифікація на перерозподіл частки питомої ємності, затраченої в діапазоні напруг 3,3 ÷ 0,5 В ($E_{\text{ноч}}$) і 0,5 ÷ 0,05 В ($E_{\text{плато}}$), що відповідають спадній та пологій ділянці залежності $U = f(C_n)$. Як показав

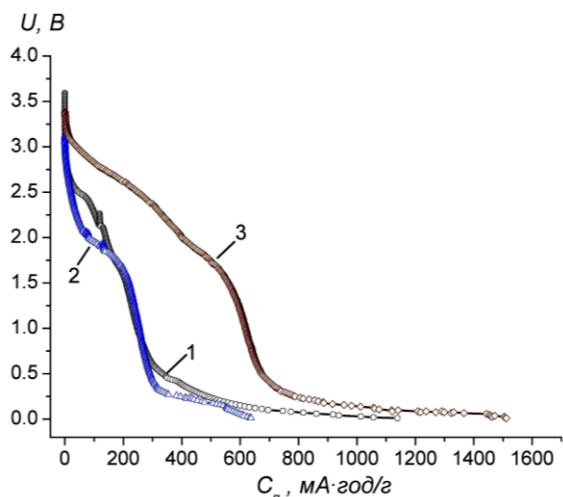


Рис. 2 – Розрядні криві електрохімічних елементів на основі вихідного (1) та модифікованих при 300 °С (2) і 400 °С (3) ПВМ ($t_{\text{мод}} = 2,5$ год)

проведений аналіз (табл. 3), у ПВМ, модифікованих при температурах 300 ÷ 500 °С, спостерігається загальна тенденція до збільшення величини $\epsilon_{\text{поч}}$ при збільшенні температури і часу модифікації. Це зумовлено зростанням як питомої поверхні матеріалу, так і збільшенням частки мікропор щодо загальної кількості пор. Для модифікованих при 600 °С ПВМ величина $\epsilon_{\text{плато}}$ при зростанні тривалості модифікації, навпаки, зменшується, а $\epsilon_{\text{плато}}$, відповідно, зростає. Таке збільшення можна пов'язати, як зазначалося вище, з частковим впорядкуванням і ущільненням структури ПВМ, що відкриває доступ іонам літію для проникнення

між графенові шари, які були до того заблоковані, та зумовлює формування сполук типу Li_xC .

Збільшення кількості перенесеного заряду при зростанні температури і часу модифікації ЛДС на основі модифікованих ПВМ підтверджується також даними циклічної вольтамперометрії. Як і для вихідного матеріалу, найбільша ємність споживається під час першого розряду, що зумовлено формуванням ПТШ та відновленням функціональних поверхневих груп. Найбільш суттєві зміни спостерігаються для ПВМ, що володіють розвинутою мезопористою структурою – зразки, модифіковані впродовж $t_{\text{мод}} \geq 1,5$ год при температурах 400 і 500 °С. Зокрема, при $t_{\text{мод}} = 2,5$ год величина Q^- , яка рівна значенню заряду, що пройшов через систему при першому розряді ЛДС, зростає більш ніж у 2,5 рази по відношенню до вихідного матеріалу. У свою чергу, величина заряду Q^+ , що пройшов через систему у процесу заряду, під час циклювання залишається практично незмінною. Проте, як і для вихідного ПВМ, процес електрохімічного впровадження іонів літію у модифікований ПВМ носить необоротний характер. Величина необоротної ємності для даних матеріалів становить 65 ÷ 80 %, причому її залежність від питомої поверхні та об'єму пор вуглецевого матеріалу не є прямо пропорційною.

Для з'ясування впливу термічної модифікації на кінетику процесу впровадження іонів літію в ПВМ проводився розрахунок коефіцієнта електро-стимульованої дифузії D для вихідного і термічно модифікованого ($T_{\text{мод}} = 400^\circ\text{C}$, $t_{\text{мод}} = 2,5$ год) ПВМ. Значення D можна знайти, виходячи із другого закону Фіка для дифузії з граничними умовами.

Таблиця 2 – Енергоємнісні параметри ЛДС на основі термічно модифікованих ПВМ

$t_{\text{мод}}$, год	$T_{\text{мод}} = 300^\circ\text{C}$			$T_{\text{мод}} = 400^\circ\text{C}$			$T_{\text{мод}} = 500^\circ\text{C}$			$T_{\text{мод}} = 600^\circ\text{C}$		
	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n
0,25										0,479	1070	1249
0,5	0,308	687	423	0,297	664	452	0,470	1049	831	0,439	981	858
0,75										0,434	969	985
1	0,313	698	493	0,301	673	641	0,452	1010	800	0,421	941	785
1,5	0,367	820	597	0,324	724	705	0,432	966	1058			
2	0,304	678	586	0,439	980	971	0,649	1449	1297			
2,5	0,285	637	579	0,676	1511	1559	0,672	1500	1620			
3	0,348	778	654	0,556	1243	1337	0,504	1126	1257			

питома ємність C_n виражена в мА год/г; питома енергія E_n – Вт год/кг.
для вихідного матеріалу $x = 0,51$; $C_n = 1138$ мА год/г; $E_n = 690$ Вт год/кг.

Таблиця 3 – Розподіл ємності в електрохімічній системі на основі термічно модифікованого ПВМ

$t_{\text{мод}}$, год	$T_{\text{мод}} = 300^\circ\text{C}$		$T_{\text{мод}} = 400^\circ\text{C}$		$T_{\text{мод}} = 500^\circ\text{C}$		$T_{\text{мод}} = 600^\circ\text{C}$	
	$\epsilon_{\text{поч}}$, %	$\epsilon_{\text{плато}}$, %	$\epsilon_{\text{поч}}$, %	$\epsilon_{\text{плато}}$, %	$\epsilon_{\text{поч}}$, %	$\epsilon_{\text{плато}}$, %	$\epsilon_{\text{поч}}$, %	$\epsilon_{\text{плато}}$, %
0,25							52	48
0,5	29	71	33	67	37	63	44	56
0,75							40	60
1	35	65	47	53	46	54	38	62
1,5	36	64	46	54	48	52		
2	44	56	46	54	49	51		
2,5	45	55	44	56	48	52		
3	41	59	46	54	51	49		

для вихідного матеріалу $\epsilon_{\text{поч}} = 28$ %, $\epsilon_{\text{плато}} = 72$ %.

Для малих струмів і коротких часових відрізків його можна розрахувати з рівняння [12]:

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{m_B V_M}{M_B A} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta E_s}{\tau (dE_\tau / d\sqrt{\tau})} \right)^2, \quad (1)$$

де M_B , m_B – молярна маса і маса ПВМ, V_M – молярний об'єм сполуки, A – площа електроду, L – товщина електроду, dE_τ – загальна зміна напруги електрохімічного елемента при прикладеному струмі за проміжок часу τ ($\tau \ll L^2/D$), ΔE_s – величина релаксації напруги за цей час.

За умови прямолінійної залежності $E = f(\tau^{-1/2})$ (де E – напруга електрохімічного елемента) рівняння (1) спрощується і набуває вигляду

$$D = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B A} \right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)^2. \quad (2)$$

При проведенні розрахунків припускали, що молярний об'єм V_M залишається постійним при зміні вмісту літію у ПВМ, а можливою його зміною нехтували.

Для виконання лінійної залежності $E = f(\tau^{-1/2})$ струм розряду вибирався рівним 10 мкА, час розряду τ становив 0,3 год, час релаксації τ_{rel} напруги елемента до свого постійного значення $E_s = 0,9$ год. За таких умов електрохімічний елемент розряджався до досягнення максимального значення ступеня інтеркаляції x . Загальний вигляд отриманої хронопотенціограми схожий за виглядом до гальваностатичної кривої, а її частковий фрагмент із поданими на ньому параметрами, необхідними для обчислення коефіцієнта дифузії іонів літію за формулою (2), зображено на рис. 3.

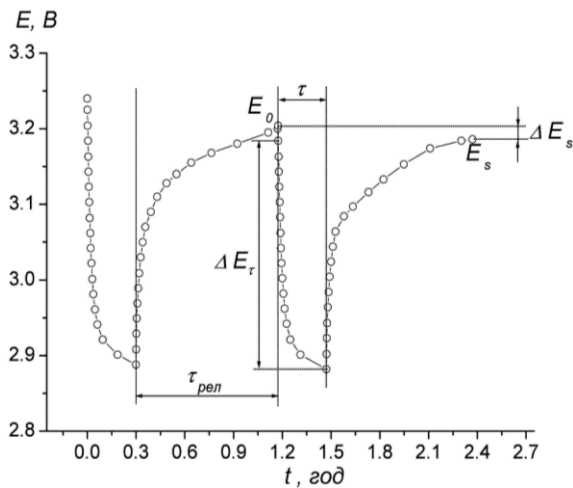


Рис. 3 – Фрагмент кривої ГСПТ

Як слідує з отриманих результатів (рис. 4), на початковій стадії впровадження іонів літію значення D для обох зразків монотонно спадає при збільшенні вмісту літію в них. Така поведінка зумовлена, насамперед, формуванням ПТШ, збагаченого впровадженими іонами літію, електростатична взаємодія яких утруднює процес подальшої

інтеркаляції. Для термічно модифікованого матеріалу значення D лежить в інтервалі $9 \cdot 10^{-9} \div 2,7 \cdot 10^{-11}$ см²/с і є дещо більшим, ніж для вихідного зразка ($D = 1,5 \cdot 10^{-8} \div 1,3 \cdot 10^{-11}$ см²/с), що вказує на створення більш сприятливих умов для впровадження іонів літію в дані зразки.

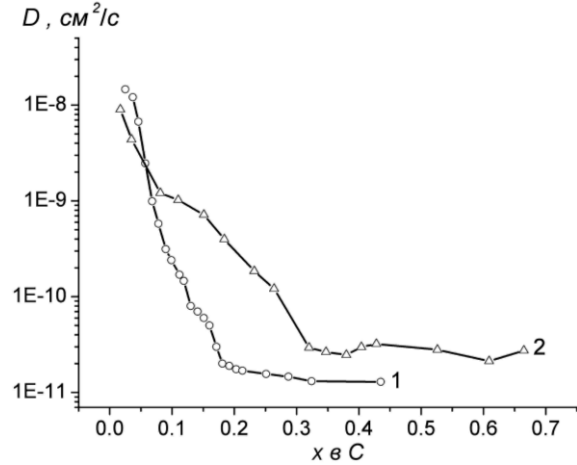


Рис. 4 – Залежність коефіцієнта дифузії іонів літію від ступеня інтеркаляції x при їх впровадженні у вихідний (1) і термічно модифікований (2) ПВМ

Незначні зміни параметра D при $x > 0,18$ (для вихідного зразка) та $x > 0,32$ (для термічно модифікованого зразка) свідчать про стабілізацію процесу електрохімічного впровадження іонів літію в ПВМ. Загалом, такий характер залежності $D = f(x)$ для низькографітізованих вуглеців, до яких належать і досліджувані ПВМ, пояснюється як результат одночасного прояву декількох факторів: взаємодії між інтеркальованими іонами літію, множини кристалографічних позицій для впровадження та дисперсії міжплощинних відстаней в структурі матеріалу.

4. ВИСНОВКИ

З'ясовано, що термічна обробка вихідного зразка призводить до отримання ПВМ, структура яких сформована як мікро-, так і мезопорами, кількість яких можна ефективно регулювати шляхом вибору температури і часу модифікації. Показано, що найбільш суттєві зміни пористої структури спостерігаються у зразках, модифікованих при 400 і 500 °С впродовж 2,5 і 3 годин. Нижчі температури і менші часи модифікації, хоча і призводять до значного зростання кількості мікропор, порівняно з вихідним матеріалом, є недостатніми для ефективного формування мезопор. Виявлено чітку кореляцію між об'ємом і поверхнею мікропор та температурою і часом модифікації ПВМ. Встановлено, що зміна режимів модифікації вуглецевих матеріалів є ефективним інструментом для регулювання їх пористої структури, що дає можливість отримувати зразки з наперед заданою морфологією.

Встановлено, що максимальним значенням питомої ємності та питомої енергії володіє електрохімічна система на основі ПВМ, модифікованих при температурах 400 і 500 °С впродовж 2,5 год. При їх

використанні в ЛДС вказані величини зростають в 1,3 та 2,3 рази відповідно по відношенню до вихідного матеріалу, що зумовлено збільшенням частки заряду, затраченого на відновлення функціональних груп, що містяться на поверхні частинок вуглецю, і формуванням ПТШ за рахунок деструкції електроліту, і відповідно зменшенням частки заряду, що затрачається на формування нестехіометричних сполук впровадження типу Li_xC .

Коефіцієнт дифузії іонів літію у термічно модифікованому ПВМ ($T_{\text{мод}} = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{мод}} = 2,5\text{ год}$)

внаслідок розкриття внутрішньої пористості та утворення значної кількості мезопор перевищує у 2 рази дану величину для немодифікованого матеріалу і при збільшенні ступеня інтеркаляції лежить в діапазоні $9 \cdot 10^{-9} \div 2,7 \cdot 10^{-11}\text{ см}^2/\text{с}$.

ПОДЯКА

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОН України (М/130-2009).

Морфология и электрохимические свойства термически модифицированного нанопористого углерода как электрода литиевых источников тока

В.И. Мандзюк¹, Н.И. Нагирна¹, Р.П. Лисовский²

¹ ГВУЗ “Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника”, 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 исследовано влияние термической модификации на морфологию пористого углеродного материала и удельные энергоемкостные параметры литиевых источников тока, сформированных на его основе. Методом низкотемпературной порометрии определены структурно-сорбционные характеристики исследуемых материалов – удельная поверхность, поверхность микропор, общий объем пор, объем микропор, средний диаметр пор. На основе данных гальваностатического прерывистого титрования рассчитан коэффициент электростимулированной диффузии ионов лития в пористый углеродный материал.

Ключевые слова: Пористый углеродный материал, Термическая модификация, Морфология, Электрохимическая интеркаляция, Удельная емкость, Удельная энергия, Коэффициент диффузии.

Morphology and Electrochemical Properties of Thermal Modified Nanoporous Carbon as Electrode of Lithium Power Sources

V.I. Mandzyuk¹, N.I. Nagirna¹, R.P. Lisovsky²

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

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

The paper explored the effect of thermal modification on morphology of porous carbon material and specific energy parameters of lithium power sources formed on it bases. The structural and sorption properties of these materials – specific surface area, micropore surface, total pore volume, micropore volume, average pore diameter, are defined by low-temperature porometry method. The electro-stimulated diffusion coefficient of lithium ions into porous carbon material is calculated on the bases of galvanostatic intermittent titration.

Keywords: Porous carbon material, Thermal modification, Morphology, Electrochemical intercalation, Specific capacity, Specific energy, Diffusion coefficient.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. М.Р. Тарасевич, *Электрохимия углеродных материалов* (Москва: Наука: 1984).
2. И.А. Кедринский, В.Е. Дмитриенко, И.И. Грудянов, *Литиевые источники тока* (Москва: Энергоатомиздат: 1992).
3. W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in lithium-ion batteries*, 79 (New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers: 2002).
4. F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems* (BocaRaton-London-New York: CRC Press Taylor & Francis Group: 2010).
5. J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, *Science* **270**, 590 (1995).
6. Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.П. Мерена, О.Д. Магомета, *ФХТТ* **9** №3, 609 (2008).
7. М.В. Беркешук, І.М. Будзуляк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **4** №3, 561 (2006).
8. С. Грег, *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (Москва: Мир: 1984).
9. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
10. В.С. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* **4**, 319 (1965).
11. P. Novák, F. Joho, M. Lanz, *J. Power Sources* **97-98**, 39 (2001).
12. X.H. Rui, N. Ding, J. Liu, *Electrochim. Acta* **55**, 2384 (2010).