

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

І.Ф. Миронюк¹, 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 06.06.2016, опубліковано online 03.10.2016)

У роботі досліджено морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, отриманих на основі D-лактози, шляхом змішування вуглецевого прекурсорів 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(3).03017

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

1. ВСТУП

Деякі пористі матеріали, зокрема, оксиди металів (RnO₂, IrO₂), спінени 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 [1]. Порівняно з гальванічними акумуляторами, ЕК мають більшу питому потужність та є значно довговічнішими – витримують мільйон циклів заряджання / розряджання, однак поступаються їм за питомою енергією.

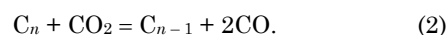
У сучасних ЕК, як матеріал електродів, широке застосування знайшов пористий вуглецевий матеріал (ВМ) [3-5]. Це обумовлено його великою питомою поверхнею (> 2000 м²/г), хімічною інертністю по відношенню до протонних та апротонних електролітів, нескладною технологією отримання та низькою вартістю.

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 [3-10]. Перший метод передбачає термолітичний розклад вуглецевого прекурсорів в об'ємі пор неорганічних матриць – цеолітів [11-13], кремнеземних молекулярних сит чи алюмооксидних мембран [14-17]. 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 прекурсорів наповнюють наночастинками неорганічного оксидного матеріалу (наприклад, SiO₂, Al₂O₃), а після карбонізації прекурсорів їх вимивають із ВМ розчином KOH, флуоридною або хлоридною кислотою [18-20].

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 [21, 22]:



Вуглецеві структури з необхідним співвідношенням мікро- та мезопор синтезують із використанням активуючих реагентів KOH, K₂CO₃ або ZnCl₂ [23-26]. При нагріванні композиційних сумішей, що складається з вуглецевого прекурсорів 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 прекурсорю 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 $5,0 \times 0,4 \times 0,4 \text{ нм}^3$, а текстура вуглецю із сахарози – переважно з глобулярних мікрочастин розміром 2,4-3,0 нм [27]. 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 $800^\circ C$, та з'ясувати як впливають набуті властивості вуглецевих структур на ємність 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 ($100-175^\circ C$) і карамелізації ($220-230^\circ C$) композиційну суміш карбонізували за температури $350^\circ C$ впродовж 1 години. Після цього суміш вуглецю з реагентом нагрівали в атмосфері аргону за температури $800^\circ C$ 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, $^\circ C$	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 ($T = 77 \text{ K}$) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед вимірюваннями дослідні зразки прожарювали у вакуумі за температури $180^\circ C$ 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- [28] і t- [29] 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 K відповідно). Розрахунок розподілу пор за розмірами здійснювали методом NLDFT (nonlocal density functional theory) [30] 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 ("ECO CHEMIE", Нідерланди) у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5 \text{ Гц}$. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ. Із врахуванням геометричних параметрів зразків розраховувались питомі значення опорів, електропровідностей та частотні залежності електричних параметрів згідно рівнянь

$$\rho^* = \rho' - j\rho'' \tag{3}$$

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:

$$\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' + j\sigma'' \tag{4}$$

де $\sigma' = \rho'/M$, $\sigma'' = \rho''/M$, $M = |Z^*|^2 (A/d)^2$, а повна провідність за формулою [31]:

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

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 СНЕМІЕ”, 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

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

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 визначався 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).

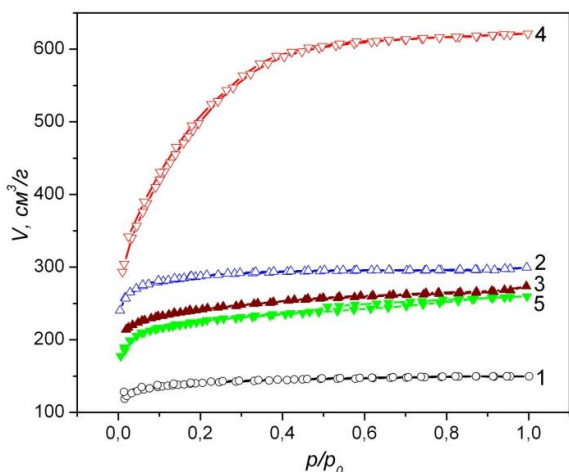


Рис. 1 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту ВМ: С (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5)

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 [32]. 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 реагент можна розташувати в ряді $ZnCl_2 > KOH > K_2CO_3 > SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

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 класифікацією IUPAC [32] 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 $S_{мікро} / S_n = 92 \%$, а $V_{мікро} / V = 88 \%$, то після активації – $S_{мікро} / S_n = 59 \%$, а $V_{мікро} / V = 45 \%$. Для інших зразків характерним є домінування мікропор.

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

Матеріал	S_n , м²/г	$S_{мікро}$, м²/г	$S_{мезо}$, м²/г	V , см³/г	$V_{мікро}$, см³/г	$V_{мезо}$, см³/г
С	499	455	44	0,222	0,198	0,024
C_{KOH}	1078	1021	57	0,463	0,421	0,042
$C_{K_2CO_3}$	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} , $C_{K_2CO_3}$ 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). Активований 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.

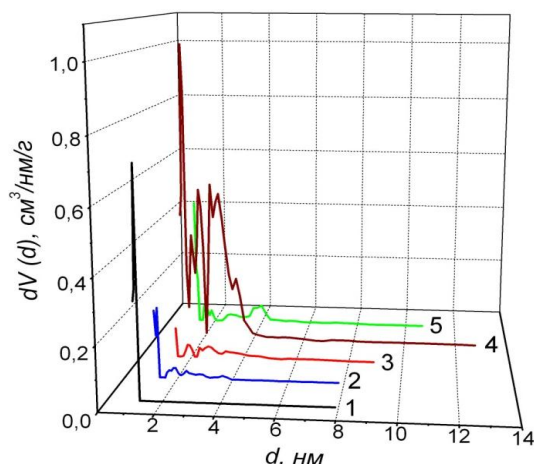


Рис. 2 – Розподіл пор за розмірами у ВМ: C (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5)

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 високочастотній 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

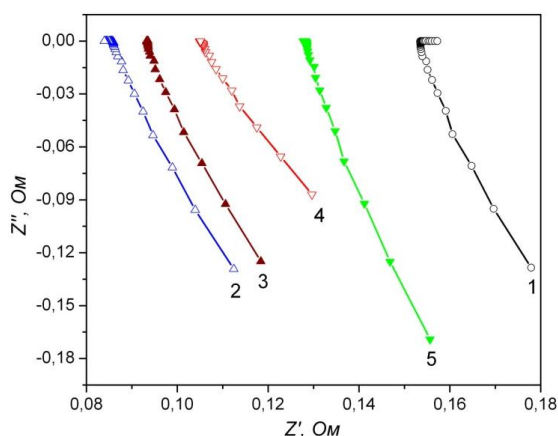


Рис. 3 – Діаграми Найквіста ВМ: C (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5)

потенціалу змін зазнає тільки дійсна складова опору. Значення уявного опору спочатку зменшується, а потім залишається незмінним.

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).

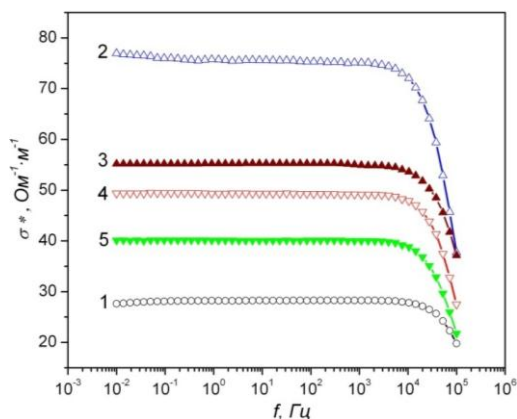


Рис. 4 – Частотна залежність повної провідності ВМ: C (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5).

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 міжшарові прошарки вуглецевих мікрокристалітів. Це сприяє їх структурній перебудові за високих температур у графітоподібний стан.

Таблиця 3 – Питома електропровідність ВМ на основі D-лактози

Матеріал	$\sigma^*, \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$
C	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 розраховані значення питомої ємності електродних матеріалів (рис. 6, а) та внутрішнього опору ЕК (рис. 6, б) від струму розрядження.

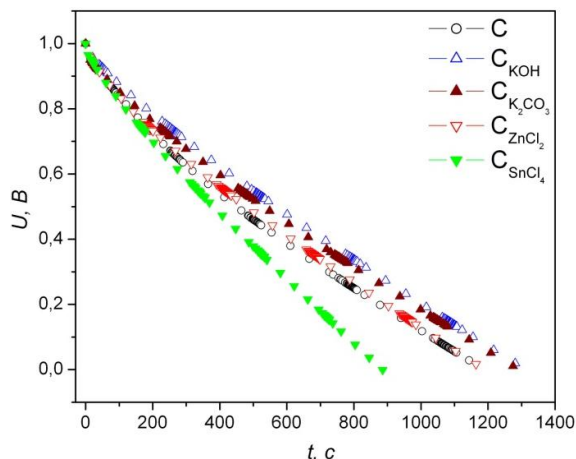


Рис. 5 – Розрядні криві ЕК з електродами на основі ВМ при струмі 10 мА.

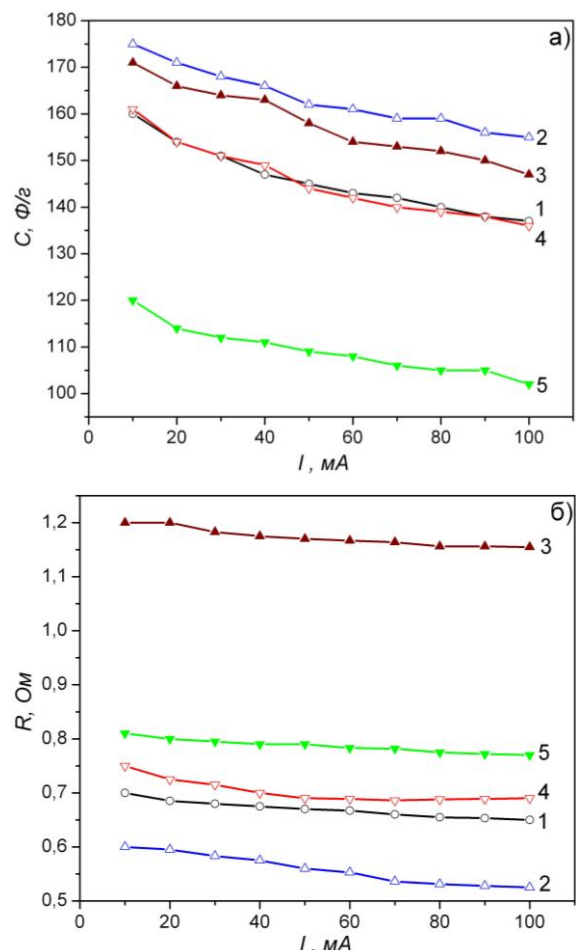


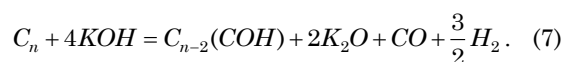
Рис. 6 – Залежності питомої ємності (а) та внутрішнього опору (б) від розрядного струму ЕК з електродами на основі ВМ: С (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5)

Аналізуючи приведені на рис. 6 графічні залежності, можна виявити, що найбільшу питому ємність

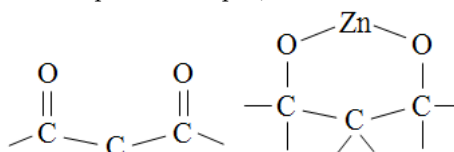
(176-157 $F \cdot g^{-1}$) при розряджанні струмом 10-100 мА демонструє електродний матеріал C_{KOH} . Дещо меншу питому ємність (171-147 $F \cdot g^{-1}$) при цих же струмах розрядження має матеріал $C_{K_2CO_3}$. Неочікуваним є те, що ВМ C_{ZnCl_2} із найбільшими показниками питомої поверхні ($2122 m^2 \cdot g^{-1}$) і об'єму мікропор ($0,522 cm^3 \cdot g^{-1}$), демонструє таку ж питому ємність, як і неактивований вуглець ($160-135 F \cdot g^{-1}$). За величиною питомої ємності дослідні зразки ВМ можна розмістити в ряді:

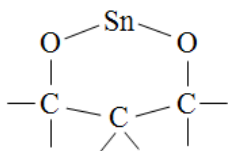
$$C_{KOH} > C_{K_2CO_3} > C_{ZnCl_2}, C > C_{SnCl_2}.$$

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 – C_{KOH} , $C_{K_2CO_3}$ і C_{ZnCl_2} . 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 C_{KOH} 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 C_{KOH} набуває саме у процесі реакційної взаємодії з активуючим реагентом:



Унаслідок цієї реакції відбувається зростання мікропористості ВМ та утворення поверхневих $\equiv C-OH$ 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 K^+ . Використання активуючих реагентів K_2CO_3 , $ZnCl_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 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) вольтамперограми мають симетричну, подібну до прямокутника форму (рис. 7, а).

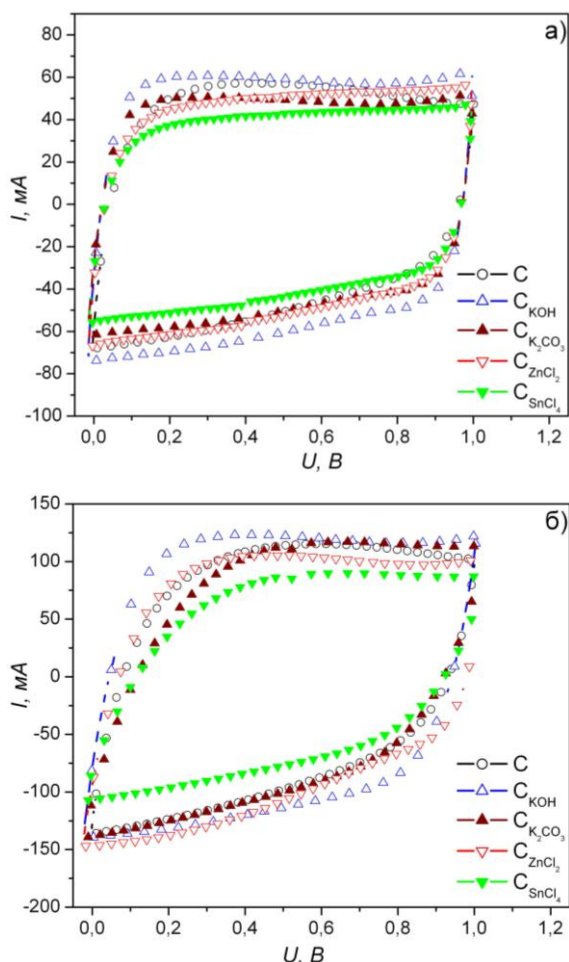


Рис. 7 – Циклічні вольтамперограми ЕК, зняті при швидкості сканування 5 мВ/с (а) і 10 мВ/с (б).

Така форма вольтамперограм 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 вольтамперограм дещо порушується (рис. 7, б). Це обумовлено зростанням опору електрохімічної системи внаслідок локального зменшення концентрації йонів електроліту в мікропорах електродного матеріалу [33].

4. ВИСНОВКИ

Запропонований спосіб одержання синтетичного ВМ, що базується на використанні як прекурсору D-лактози, а також активуючого реагенту, вибраного з ряду KOH, K₂CO₃, ZnCl₂, SnCl₂·2H₂O. Він передбачає змішування прекурсору з активуючим реагентом та нагрівання композиційної суміші спочатку до температури карбонізації органічної складової (350°C), 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 мікрокристалітів.

Дослідження структурно-морфологічного стану та електропровідності ВМ показали, що після їх термохімічної активації об’єм пор і питома поверхня матеріалу збільшується 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: ZnCl₂ > KOH > K₂CO₃ > SnCl₂·2H₂O.

Як електродний матеріал для ЕК найбільшу питому ємність демонструє ВМ, що має найвищу питому електропровідність та активований реагентом KOH. При розряджанні ЕК струмами 10-100 мА питома ємність електродного матеріалу становить 176-157 Ф·г⁻¹. Матеріал, що активований ZnCl₂, хоча й володіє найбільшими значеннями об’єму мікропор (0,522 см³·г⁻¹) та питомої поверхні (2122 м²·г⁻¹), демонструє таку ж питому ємність, як і неактивований вуглець (160-135 Ф·г⁻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 Стефаника, ул. Шевченко, 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 KOH, K₂CO₃, ZnCl₂, SnCl₂·2H₂O, и прожарки композиционной смеси при температуре 800 °С. После растворения и удаления из объема опытных образцов K₂O, 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 активирующего реагента KOH. При разрядке суперконденсатора токами 10-100 мА емкость электродного материала составляла $176\text{-}157 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. 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, K_2CO_3 , $ZnCl_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, and calcining the composite mixture at $800 \text{ }^\circ\text{C}$. After dissolution and removal of K_2O , 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: $ZnCl_2 > KOH > K_2CO_3 > SnCl_2 \cdot 2H_2O$. It is set that the highest specific capacity as an electrode material for supercapacitor has a sample with the highest electrical conductivity ($78 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) obtained using KOH activating reagent. The electrode material capacity was $176\text{-}157 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 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** No6, 937 (2001).
3. F. Beguin, E. Frackowiak. *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems* (Boca Raton, FL: CRC Press; 2010).
4. Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк, *Електрохімія* **38** No9, 1043 (2002) (Yu.M. Volfkovich, T.M. Serdyuk, *Elektrokhimiya* **38** No 9, 1043 (2002))
5. W. Gu, G. Yushin, *WIREs Energy Environ.* **3** No5, 524 (2014).
6. Н.Д. Щербань, В.Г. Ільїн, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **6** No1, 97 (2015) (N.D. Shcherbina, V.H. Ilyin, *Khimiya, fizyka ta tekhnolohiya poverkhni* **6** No 1, 97 (2015)).
7. B. Sakintuna, Y. Yürüm, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** No9, 2893 (2005).
8. R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **103** No37, 7743 (1999).
9. C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** No16, 5316 (2006).
10. S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.S. Yu, *Chem. Commun.* **14**, 1536 (2002)
11. T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, *Carbon* **41** No7, 1451 (2003).
12. J. Rodriguez-Mirasol, I. Cordero, L.R. Radovic, J.J. Rodriguez, *Chem. Mater.* **10** No2, 550 (1998).
13. Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* **23**, 2365 (2000).
14. S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122** No43, 10712 (2000).
15. Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **108** No50, 19293 (2004).
16. A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **16** No1, 100 (2004).
17. S. Alvarez, A.B. Fuertes, *Carbon* **42** No2, 433 (2004).
18. J. Jang, B. Lim, *Adv. Mater.* **14** No19, 1390 (2002).
19. S.B. Yoon, G.S. Chai, S.K. Kang, J.S. Yu, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **127** No12, 4188 (2005).
20. T. Kyotani, L.F. Tsai, A. Tomita, *Chem. Mat.* **7**, 1427 (1995).
21. H. Nakagawa, A. Shudo, K. Miura, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 38 (2000).
22. Г.М. Бутырин, *Высокопористые углеродные материалы* (Москва: Химия: 1976) (G.M. Butyrin, *Vysokoporistyye uglerodnyye materialy* (Moskva: Khimiya: 1976)).
23. A.P. Carvalho, M. Gomes, A.S. Mestre, M. Brotas de Carvalho, *Carbon* **42** No3, 672 (2004).
24. J. Hayashi, M. Uchibayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, *Carbon* **40** No15, 2747 (2002).
25. M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *Colloid. Surf. A* **241** No 1, 15 (2004).
26. S. Yorgun, N. Vural, H. Demiral, *Microporous Mesoporous Mater.* **122** No1, 189 (2009).
27. І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.М. Сачко, Ю.О. Кулик, *Фізика і хімія твердого тіла* **16** No4, 700 (2015) (I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, Yu.O. Kulyk, *Phys. Chem. Solid State* **16** No 4, 700 (2015)).
28. А. Адамсон. *Физическая химия поверхностей* (Москва: Мир: 1979) (A. Adamson, *Fizicheskaya khimiya poverkhnostey* (Moskva: Mir: 1979)).
29. 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, 115).
30. A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, *Microporous Mesoporous Mater.* **44/45**, 697 (2001).
31. M.H. Abdullah, A.N. Yusoff, *J. Alloys Compd.* **233**, 129 (1996).
32. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity* (2nd ed. London: Academic Press; 1982).
33. H. Wang, L. Pilon, *Electrochim. Acta* **64**, 130 (2012).