

Структура та електрохімічні властивості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих із сахаридів

В.І. Мандзюк^{1*}, І.Ф. Миронюк¹, В.М. Сачко¹, Б.І. Рачій¹, Ю.О. Кулик², І.М. Микитин¹

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

² Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 7, 79005 Львів, Україна

(Одержано 15.01.2018, опубліковано online 29.04.2018)

У роботі з використанням методів малокутового X-променевого розсіяння, низькотемпературної порометрії, гальваностатичного циклювання та циклічної вольтамперометрії досліджено структурно-морфологічні та електрохімічні властивості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих карбонізацією сахаридів (глюкози, лактози, сахарози) за температури 400 °С та їх подальшою термоокиснюючою активацією за температур 800 і 1000 °С. Встановлено, що отримані матеріали володіють розвинутою пористістю (більше 0,6) та високою питомою поверхнею (від 350 до 657 м²/г). Питома ємність електрохімічних конденсаторів, сформованих на їх основі, становить 94-160 Ф/г при струмі розряду 10 мА.

Ключові слова: Пористий вуглецевий матеріал, Фрактальна структура, Питома поверхня, Електрохімічний конденсатор, Питома ємність.

DOI: [10.21272/jnep.10\(2\).02018](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02018)

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

1. ВСТУП

Вуглецеві матеріали (ВМ), отримані в результаті термодеструкції полімерів, а також природної сировини – деревини, оболонки фруктичних кісточок, відходів харчових продуктів, знайшли широке застосування в сучасній науці та техніці. Вони використовуються як адсорбенти, носії каталізаторів, мембрани для розділення газових сумішей, із них виготовляють електроди гальванічних джерел струму та електрохімічних конденсаторів тощо [1-4].

ВМ, в яких поєднується висока електропровідність, мікро- та мезопористість, велика питома поверхня, є перспективним для виготовлення на їх основі електрохімічних джерел струму та електрохімічних конденсаторів (ЕК) надвисокої ємності [5-9].

На даний час з'ясовано, що фізико-хімічні властивості ВМ у значній мірі пов'язані з будовою та хімічним станом вихідної сировини. Однією з головних ознак придатності органічної сировини як прекурсор для одержання ВМ із необхідними морфологічними та електрофізичними властивостями є її циклічна будова. При термолітичному розкладі, наприклад, моно- або дисахариду повинні утворюватися поліароматичні вуглецеві молекули і формуватися графеновімісні кристали. Оскільки моно- та дисахариди притаманно не тільки таутомерія, але й існування діастереоізомерів, тому зазначені чинники вносять відповідний вклад у перебіг карбонізаційного процесу та формування структури ВМ [10]. Нез'ясованість перебігу деструкційних процесів під час термолітичного розкладу моно- та дисахаридів, а також відсутність інформації щодо термоокиснюючої активації вуглецю малими дозами атмосферного кисню, обмежує використання вуглеводів для одержання високопористих ВМ.

Тому в роботі було поставлено завдання з'ясувати будову і морфологію ВМ, одержаних термолітичним розкладом глюкози (як моносахариду), а також лак-

този і сахарози (як дисахаридів) та активованих за умов обмеженого доступу кисню, і встановити можливість застосування даних матеріалів як електродів симетричного ЕК.

2. ОТРИМАННЯ ДОСЛІДНИХ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як моносахарид і прекурсор для одержання ВМ використовували кристалогідрат глюкози С₆Н₁₂О₆·Н₂О. Її фізико-хімічні характеристики відповідали ДСТУ 4464:2005. У ролі дисахаридів застосовували буряковий цукор С₁₂Н₂₂О₁₂ (ДСТУ 4623-2006) і D-лактозу С₁₂Н₂₂О₁₁·Н₂О (ТУ6-09-2293-77).

Термоокиснюючу активацію ВМ, одержаних в результаті карбонізації при 400°С вуглеводів, здійснювали шляхом прожарювання матеріалів впродовж 30 хвилин у керамічних контейнерах за температур 800 і 1000 °С (ім відповідають позначення Г800, С800, Л800 та Г1000, С1000, Л1000). Обмежений доступ кисню із повітряної атмосфери до матеріалу в контейнері здійснювався крізь пори його стінок.

Вимірювання спектрів малокутового X-променевого розсіяння (МКХР) проводились на X-променевому дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-Kα випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF, в режимі проходження пучка X-променевого випромінювання через зразок. Для обмеження паразитного розсіяння від монокристала-монохроматора та вхідних щілин, а також зменшення інтенсивності фонового розсіяння використовували коліматори первинного та розсіяного променів. Використання колімаційної системи дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи з $s = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$ ($s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ – хвильовий вектор, θ – половина кута розсіяння). Перед детектором встано-

* mandzyuk_vova@ukr.net

влювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню детектора $\Delta(2\theta)_d = 0,02^\circ$. Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування з кроком $0,05^\circ$, час експозиції $\tau = 125$ с. В області найменших кутів розсіяння на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням в зразку. Із метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували наступне співвідношення:

$$I^*(2\theta) = I_{\text{exp}}(2\theta) - T \cdot I_0(2\theta),$$

де $I^*(2\theta)$ – істинна інтенсивність розсіяння, $I_{\text{exp}}(2\theta)$ – експериментальна інтенсивність розсіяння, $I_0(2\theta)$ – розподіл інтенсивності первинного пучка, $T = I_{\text{exp}}(0)/I_0(0)$ – коефіцієнт трансмісії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при нульовому положенні детектора). В отримані криві інтенсивності розсіяння внесена колімаційна поправка на висоту приймальної щілини детектора.

Структурно-адсорбційні характеристики ВМ (питому поверхню та об'єм пор), розраховували за ізотермами адсорбції / десорбції азоту. Вимірювання величини адсорбції / десорбції азоту, залежно від тиску адсорбату, проводилося за температури кипіння зрідженого азоту ($T = 77$ К) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед вимірюваннями дослідні матеріали дегазували у вакуумі за температури 180°C впродовж 24 год.

Електроди симетричного ЕК формували із суміші ВМ та струмопровідної добавки (графіт KS-15 фірми Lonza) в масовому співвідношенні 75 : 25, просочували електролітом (30 % водний розчин КОН), розділяли сепаратором та поміщали у двохелектродну комірку типорозміру “2525”, після чого її герметизували.

Електрохімічні властивості ЕК з електродами на основі дослідних зразків ВМ досліджували, застосовуючи методи гальваностатичного циклювання та циклічної вольтамперометрії. Вимірювання проводили на приладі Autolab (“ЕСО СЕМІЕ”, Нідерланди), укомплектованого програмою GPES.

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

$$C = 2It_p / [(U_m - \Delta U)m], \quad (1)$$

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 / розряджання конденсатора згідно рівності

$$R = \Delta U / 2I. \quad (2)$$

Циклічні вольтамперограми ЕК записували в ді-

апазоні напруг $0 \div 1$ В; швидкість сканування $s = dU/dt$ становила 1, 5, 10 і 20 мВ/с.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як слідує із даних МКХР, для зразка Л800 на залежності $I = f(s)$ (рис. 1) в діапазоні хвильового вектора (s_1, s_2) присутня лінійна ділянка з нахилом $n = 3,35$, для якої характерна степенева залежність $I(s) \sim s^{-n}$. Оскільки значення n потрапляє в інтервал $3 < n < 4$, можна стверджувати про формування фрактальної поверхні поділу між порами та вуглецевою основою матеріалу [11, 12]. Фрактальна розмірність поверхні $D_s = 6 - n = 2,65$, суттєво перевищує значення $D_s = 2$ для гладкої міжфазної поверхні. Із аналізу функції розподілу пор (рис. 2, крива 1), розрахованої в наближенні полідисперсних сфер, основний внесок у формування пористої структури вносять мікропори радіусом $r_g = 1,4$ нм та мезопори $r_g = 4,7$ нм. Їх сумарний внесок у пористий об'єм $\approx 40\%$. Слід відзначити суттєвий внесок ($\approx 60\%$) більших мезо- та макропор з широким розподілом радіусів до ~ 60 нм.

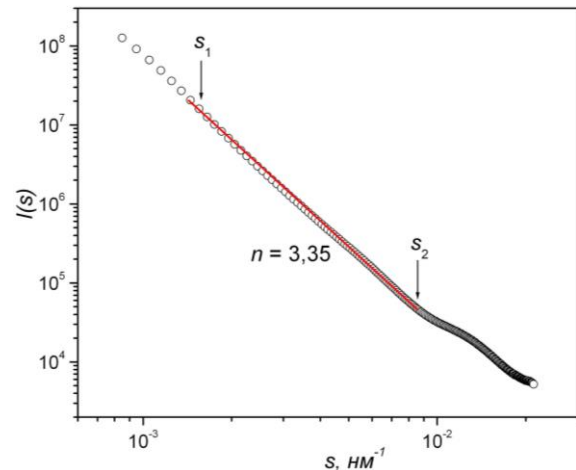


Рис. 1 – Крива МКХР для ПВМ Л800

Зразок Л1000 характеризується принципово іншою структурою. Зокрема, на кривій інтенсивності розсіяння в інтервалі (s_1, s_2) спостерігається лінійна ділянка з нахилом $n = 1,60$, що потрапляє в інтервал $1 < n < 3$. Отриманий результат вказує на формування об'ємної (масової) фрактальної структури, розмірність якої $D_v = n$. Можна припустити, що підвищення температури карбонізації до 1000°C ініціює процес графітізації вуглецевого матеріалу і призводить до формування графітоподібних кластерів. У такому випадку, формування фрактальної об'ємної структури можна пояснити, як результат агрегації кластерів. Крім того, на кривій інтенсивності при $s < s_1$ спостерігається лінійна ділянка з нахилом $n = 2,80$, що є близьким до значення $n = 3$, яке відповідає розсіянню тривимірними об'єктами. Розмір кластерів можна оцінити за нижньою межею самоподібності фрактальних агрегатів $L \approx 2\pi s_2 \approx 6$ нм. У результаті агрегації формуються тривимірні вуглецеві частинки розміром ~ 50 нм (оцінений з початкової ділянки кривої розсіяння за формулою Гінье

$I(s) \propto \exp\left(-\frac{1}{3}s^2 r_g^2\right)$. Ділянка кривої при $s > s_2$ від-

повідає розсіянню мікро- та мезопорами з найбільш імовірними радіусами $r_g = 1,4$ нм та $r_g = 2,7$ нм відповідно, сумарний внесок яких в пористий об'єм становить $\approx 85\%$. Як видно з функції розподілу пор (рис. 2, крива 2), даний зразок характеризується більш однорідною пористою структурою з вузьким розподілом радіусів пор.

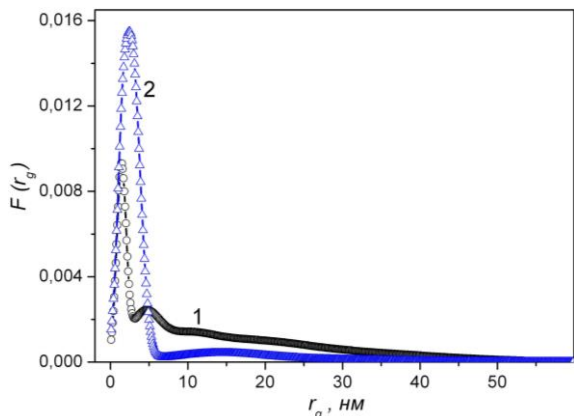


Рис. 2 – Функції розподілу радіусів пор за розмірами для ПВМ Л800 (крива 1) та Л1000 (крива 2)

Проаналізуємо, які зміни відбуваються із пористою структурою матеріалів, отриманих при карбонізації сахарози. Для зразка С800 на кривій інтенсивності $I = f(s)$ в діапазоні (s_1, s_2) спостерігається лінійна ділянка з нахилом $n \approx 3$, що свідчить про розсіяння тривимірними вуглецевими кластерами, розмір яких можна оцінити за формулою $L \approx 2\pi s_1 \approx 35$ нм (рис. 3). На відміну від зразка Л800, в даному матеріалі не проявляється ознак формування поверхневої фрактальної структури. Як показав аналіз функції розподілу пор (рис. 4, крива 1), даний матеріал характеризується мікропористою структурою, а основний внесок в пористий об'єм ($\sim 60\%$) вносять мікропори радіусами $r_g = 0,95$ нм та $r_g = 1,8$ нм.

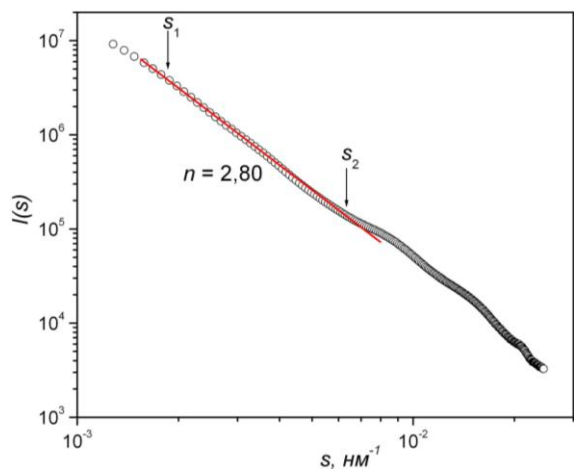


Рис. 3 – Крива МКХР для ПВМ С800

Як і у попередньому випадку, карбонізація сахарози при 1000°C призводить до суттєвої перебудови структури. В області значень хвильового вектора

(s_1, s_2) спостерігається лінійна ділянка з нахилом $n \approx 2,60$, що вказує на формування достатньо щільноупакованої об'ємної фрактальної будови в результаті агрегації графітоподібних кластерів розміром $L \approx 2\pi s_2 \approx 5$ нм в агрегати з характерним розміром $L \approx 45$ нм. Слід відзначити, що радіус мікропор практично не змінюється з підвищенням температури карбонізації, однак спостерігається зменшення їх об'ємної частки до $\sim 45\%$ (рис. 4, крива 2).

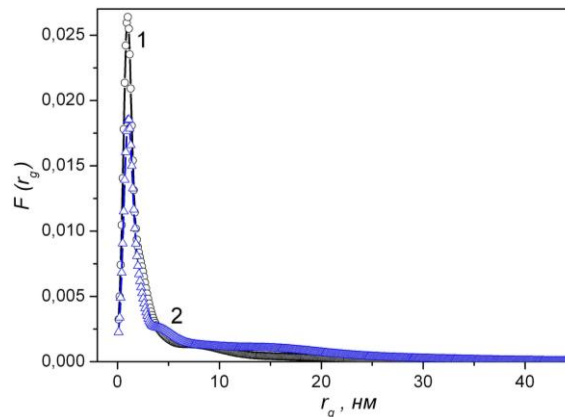


Рис. 4 – Функції розподілу радіусів пор за розмірами для ПВМ С800 (крива 1) та С1000 (крива 2)

Що стосується пористої структури зразків, отриманих карбонізацією глюкози, то на залежності $I = f(s)$, отриманій для ПВМ Г800, спостерігається монотонний спад інтенсивності як функції від s , що вказує на хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей. Аналіз функції розподілу пор виявляє мікропористу структуру зразка, близько 50% пористого об'єму якого становлять пори радіусом $r_g = 1,4$ нм.

Структурні зміни, спричинені підвищенням температури карбонізації до 1000°C , повністю аналогічні тим, які спостерігались під час карбонізації лактози та сахарози. Можна стверджувати про формування фрактальної об'ємної структури розмірністю $D_v = 1,50$ внаслідок агрегації кластерів з розміром $L \approx 2\pi s_2 \approx 5$ нм. Зразок характеризується мікро-мезопористою структурою, об'ємна частка пор з радіусами $r_g = 1,1$ нм та $r_g = 2,5$ нм становить близько 90% пористого об'єму матеріалу.

Для розрахунку параметрів пористої структури досліджуваних ВМ згідно методу МКХР використовували константу Порода K_p , яка є пропорційною до повної площі поверхні пор, та інтегральний інваріант Порода Q , який пропорційний об'єму пор [13]. Для визначення K_p криві інтенсивності розсіяння перебудували в координатах $s^4 I(s) = f(s^4)$ та відповідно до закону Порода для точкової колімаційної системи при $s \rightarrow \infty$ застосовували рівність

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \{s^4 I(s)\} = K_p. \tag{3}$$

Інваріант Порода Q обчислювали за формулою

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds = \int_0^{s_0} s^2 I(s) ds + K_p/s_0. \tag{4}$$

Значення параметрів K_p та Q дозволяють визна-

чити ефективний радіус мікропор:

$$R_p = \frac{4Q}{\pi K_p} \tag{5}$$

Для визначення величини питомої поверхні S_n (м²/г), необхідно мати інформацію про значення пористості w досліджуваних матеріалів. Зокрема, пористість зразків оцінювали, виходячи зі співвідношення, що пов'язує радіус Порода R_p та кореляційний радіус L_c :

$$R_p = (1-w)L_c, \tag{6}$$

$$L_c = \frac{\pi \left(\int_0^{s_0} s I(s) ds + \frac{K_p}{2s_0^2} \right)}{Q} \tag{7}$$

У даному випадку пористість буде рівна $w = 1 - R_p/L_c$. Тоді питома площа поверхні, виходячи з моделі двофазної неупорядкованої системи (пори + вуглецева матриця), буде визначатися рівністю

$$S_n = \frac{S}{m} = \pi w(1-w) \frac{K_p}{\rho_m Q}, \tag{8}$$

де ρ_m – реальна густина матеріалу, яка в свою чергу залежить від структурної густини матеріалу ρ_x та пористості w згідно рівняння $\rho_m = (1-w)\rho_x$ (структурна густина матеріалу становить приблизно 2 г/см³).

Із врахуванням формули (5), отримаємо:

$$S_n = \frac{4w(1-w)}{\rho_m R_p} \tag{9}$$

Як слідує із результатів проведених обчислень, досліджувані матеріали володіють відносно високою питомою поверхнею (від 350 до 657 м²/г) та значною пористістю, яка перевищує 0,6 (табл. 1). Крім того, спостерігаються немонотонні зміни пористої структури ВМ при підвищенні температури термоокиснючої активації до 1000 °С: для матеріалів, отриманих із сахарози і глюкози, питома поверхня зменшується відповідно на 8 і 31 %, тоді як для ВМ на основі лактози вона зростає на 31 %.

Таблиця 1 – Параметри пористої структури ВМ згідно методу МКХР

Зразок	w	ρ_m , г/см ³	ρ_x , г/см ³	r_g^* , нм	R_g^{**} , нм	R_p , нм	S_n , м ² /г
Г800	0,68	0,64	2,0	1,4	6	2,7	504
Г1000	0,70	0,60	2,0	1,2	9,2	4,0	350
Л800	0,73	0,54	2,0	1,4	29	2,9	503
Л1000	0,69	0,62	2,0	1,4	25	2,1	657
С800	0,61	0,77	2,0	0,95	15	2,9	426
С1000	0,65	0,70	2,0	1,0	23	3,3	394

* мінімальний радіус інерції пор, ** максимальний радіус інерції пор.

Використання методу МКХР дозволяє отримати

інформацію про наявність у ВМ як відкритої, так і закритої пористості. Остання складова при використанні вуглеців як електродного матеріалу ЕК є некорисною. Для з'ясування величини відкритої пористості, яка задіяна у формуванні подвійного електричного шару (ПЕШ), що забезпечує ємність ЕК, було використано метод низькотемпературної порометрії. Загальну питому поверхню пор (S_n) визначали методом ВЕТ, питому поверхню (S_{micro}) та об'єм (V_{micro}) мікропор t -методом, поверхню (S_{meso}) та об'єм (V_{meso}) мезопор розраховували як різницю між загальною поверхнею (об'ємом) пор та мікропор [14]. Загальний об'єм пор (V) визначали за кількістю адсорбованого азоту при тиску $p/p_0 \approx 1$ (де p і p_0 – тиск пари азоту і тиск його насиченої пари за температури 77 К відповідно).

Як слідує з результатів низькотемпературної порометрії (табл. 2) у ВМ, отриманих із лактози і сахарози за температури 800 °С, переважають мікропори, питома поверхня яких становить відповідно 73 і 57 %, а об'єм мікропор – 70 і 49 %. Для ВМ на основі глюкози дані величини становлять відповідно 47 і 43 %, що вказує на незначне домінування мезопор. При підвищенні температури активації до 1000 °С найбільш помітні зміни у пористій структурі спостерігаються для ВМ на основі глюкози і лактози. Зокрема, для зразка Г1000 питома поверхня та загальний об'єм пор зменшуються відповідно у 8 і 12 разів; зменшується також більш ніж у 2 рази частка мікропор. Для матеріалу Л1000 структурні зміни є протилежними: питома поверхня зростає на 50 %, а співвідношення між мікро- і мезопорами майже не змінюється. Для зразка С1000 питома поверхня не міняється, відбувається незначний перерозподіл між мікро- і мезопористою структурою в сторону незначного збільшення частки мікропор.

Таблиця 2 – Параметри пористої структури ВМ згідно методу низькотемпературної порометрії

Зразок	S_n , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	V , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г
Г800	383	181	202	0,201	0,086	0,113
Г1000	46	10	36	0,016	0,003	0,013
Л800	437	318	119	0,232	0,162	0,070
Л1000	652	497	155	0,345	0,226	0,118
С800	356	204	152	0,187	0,092	0,095
С1000	362	225	137	0,198	0,115	0,083

Співставляючи дані МКХР та низькотемпературної порометрії (табл. 1 і 2), можна стверджувати, що всі зразки, крім Г1000, характеризуються відкритою пористістю: частка відкритих пор перевищує 75 %, а для зразка Л1000 вона становить 99 %.

Вивчаючи структурно-морфологічні властивості ВМ [15], одержаних термолізом дисахаридів (зокрема, сахарози і D-лактози), які мають однаковий хімічний склад (формула прекурсорів C₁₂H₂₂O₁₁), було з'ясовано, 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 × 0,4 × 0,4 нм³, а текстура вуглецю із сахарози – переважно з глобулярних мікрокристалів розміром

2,4-3,0 нм. Фактично кожний мікрочастинка лактозного вуглецю сформований із двох листків графену. Ця морфологічна відмінність забезпечує лактозному вуглецю більш високу електропровідність і значно більшу питому поверхню [15].

Для перевірки даного припущення були виготовлені електроди симетричного ЕК. Як слідує з результатів гальваностатичних досліджень (рис. 5), ЕК на основі ВМ Л800 володіє більшим значенням розрядної ємності та меншим внутрішнім опором, порівняно з ЕК на основі С800 та Г800 (рис. 6).

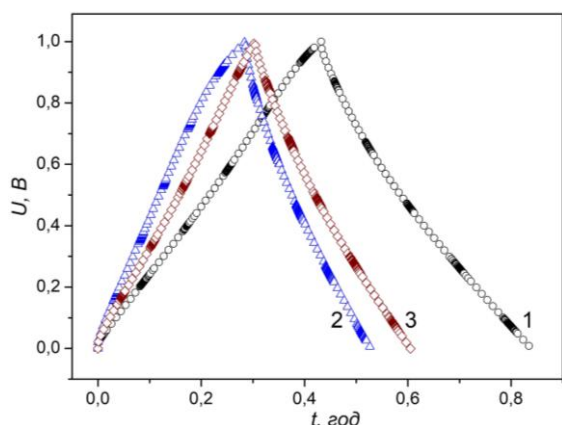


Рис. 5 – Заряд/розрядні криві ЕК на основі ВМ Л800 (1), С800 (2) та Г800 (3) при струмі 10 мА

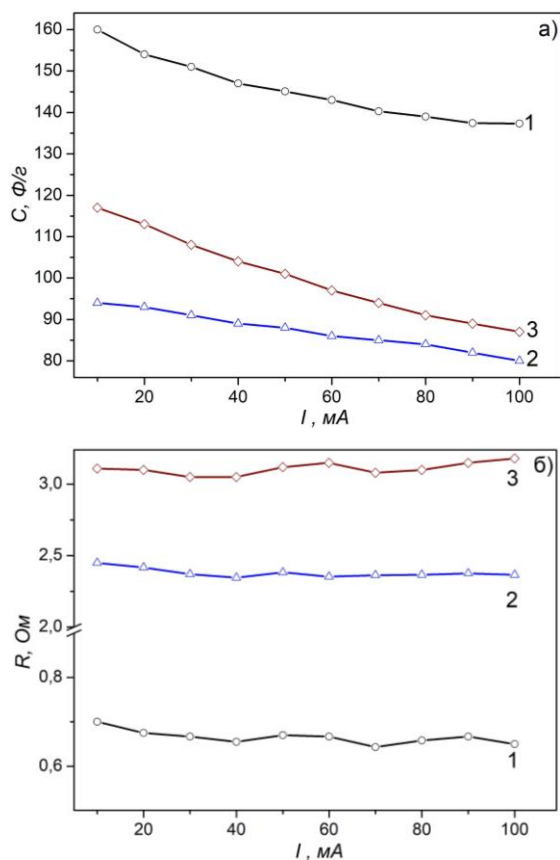


Рис. 6 – Залежності питомої ємності (а) та внутрішнього опору (б) від розрядного струму ЕК на основі ВМ Л800 (1), С800 (2) та Г800 (3)

У симетричних ЕК, які працюють за принципом

заряджання / розряджання ПЕШ, високі значення ємності забезпечуються його формуванням на межі розділу ВМ / електроліт. Співставляючи параметри пористої структури ВМ, насамперед питомої поверхні S_p та загального об'єму пор V (табл. 2), із значеннями розрядної ємності (рис. 6, а), простежується чітка кореляція між вказаними величинами. Менші значення питомого опору ЕК (рис. 6, б) на основі зразка Л800 обумовлені більшим значенням його питомої електропровідності [15].

Для з'ясування перебігу електрохімічних процесів в ЕК на основі даних матеріалів були зняті циклічні вольтамперограми при різних швидкостях сканування, які для ЕК на основі трьох матеріалів при однакових швидкостях сканування мають ідентичну форму. Відмінність проявляється тільки у величині струму (кількості перенесеного заряду), яка є більшою для конденсатора на основі зразка Л800 (рис. 7), що володіє, згідно результатів гальваностатичних досліджень, більшою питомою ємністю.

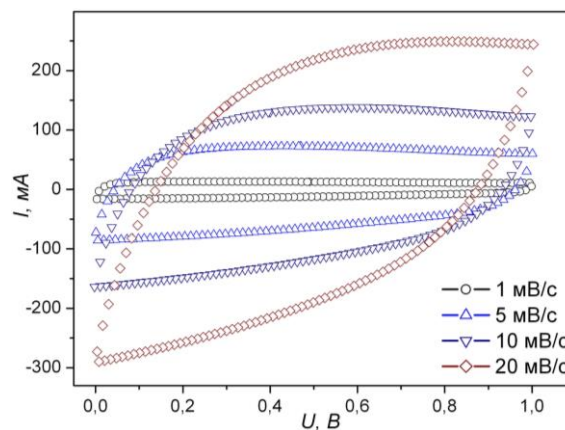


Рис. 7 – Циклічні вольтамперограми ЕК на основі ВМ Л800, зняті при різних швидкостях сканування

Слід зауважити, що при малих швидкостях сканування (1 і 5 мВ/с) циклічні вольтамперограми ЕК на основі досліджуваних зразків проявляють ідеальну поляризацію, тобто мають симетричну, близьку до прямокутної, форму. Така поведінка характерна для електрохімічних систем, в яких накопичення заряду відбувається на межі розділу електрод / електроліт за рахунок формування ПЕШ [16-19]. На вольтамперограмах також не спостерігається чітко виражених піків, які могли б свідчити про перебіг окисно-відновних (фарадеївських) процесів при заряджанні / розряджанні конденсатора, а також про псевдоємнісне накопичення електричного заряду на поверхні матеріалу за участю функціональних груп. При збільшенні швидкості сканування (10 і 20 мВ/с) прямокутна форма кривих дещо порушується, що вказує на зростання опору електрохімічної системи за рахунок локального зменшення концентрації йонів електроліту в мікропорах – так званий ефект “голодування” електроліту [20].

При зростанні температури активації ВМ до 1000 °С найбільш помітні зміни у величині питомої ємності спостерігаються для ЕК на основі зразків Л1000 та Г1000. Враховуючи те, що для зразка Л1000 питома поверхня внаслідок активації зростає

на 50 % і вся поверхня є відкритою до молекул азоту, слід було б очікувати і збільшення питомої ємності ЕК. Проте, ЕК на основі даного матеріалу демонструє 44 % зменшення ємності в діапазоні розрядних струмів $10 \div 100$ мА. Ймовірно, така поведінка пов'язана з тим, що не вся поверхня змочується електролітом і не приймає участі у формуванні ПЕШ внаслідок часткової графітизації матеріалу. Для ЕК на основі зразка Г1000 70 % спад питомої ємності можна пояснити значним зменшенням питомої поверхні та загального об'єму пор матеріалу (табл. 2). Найменш помітні зміни як у величині питомої ємності – зменшення на 20 %, так і внутрішнього опору – зростання на 8 %, спостерігаються для ЕК на основі ВМ, отриманих із сахарози.

За даними циклічної вольтамперометрії збільшення температури активації до 1000°C помітним чином не впливає як на форму вольтамперограм, так і на динаміку їх зміни при рості швидкості сканування. Основні відмінності пов'язані тільки із кількістю електричного заряду, який переноситься при розряджанні / заряджанні ЕК.

4. ВИСНОВКИ

Термоокислююча активація за температур 800 і 1000 °C призводить до формування вуглецевих матеріалів, що володіють фрактальною структурою.

Для пористої структури термоактивованих за температури 800 °C матеріалів, отриманих із глюкози (як моносахариду), характерне незначне домінування мезопор, а для матеріалів, отриманих із лактози і сахарози (як дисахаридів), – мікропор. Підвищення температури активації до 1000 °C призводить до зростання частки мезопор у випадку використання моносахариду та незначного зростання кількості мікропор при застосуванні дисахаридів.

Порівняння результатів МКХР та низькотемпературної порометрії дозволяє стверджувати, що всі зразки, крім Г1000, характеризуються відкритою пористістю: частка відкритих пор перевищує 75 %, а для зразка Л1000 вона становить 99 %.

З'ясовано, що електрична ємність ЕК, сформованих на основі дослідних зразків, забезпечується формуванням ПЕШ на межі розділу електрод / електроліт, а накопичення ємності за рахунок редокс-реакцій (фарадеевських процесів) чи псевдоємності відсутнє.

Значення питомої ємності ЕК при значенні розрядного струму 10 мА становлять 160 Ф/г (Л800), 117 Ф/г (Г800) та 94 Ф/г (С800), що задовільно корелює із величиною питомої поверхні та загальним об'ємом пор даних зразків. При зростанні температури активації до 1000 °C відбувається зменшення питомої ємності ЕК відповідно на 44, 70 і 20 %.

Структура и электрохимические свойства пористых углеродных материалов, полученных из сахаридов

В.И. Мандзюк¹, И.Ф. Миронюк¹, В.М. Сачко¹, Б.И. Рачий¹, Ю.О. Кульк², И.М. Микитин¹

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

² Львовский национальный университет имени Ивана Франка, ул. Кирилла и Мефодия, 7, 79005 Львов, Украина

В работе с использованием методов малоуглового X-лучевого рассеяния, низкотемпературной порометрии, гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии исследованы структурно-морфологические и электрохимические свойства пористых углеродных материалов, полученных карбонизацией сахаридов (глюкозы, лактозы, сахарозы) при температуре 400 °C и их последующей термоокислительной активацией при температурах 800 и 1000 °C. Установлено, что полученные материалы обладают развитой пористостью (более 0,6) и высокой удельной поверхностью (от 350 до 657 м²/г). Удельная емкость электрохимических конденсаторов, сформированных на их основе, составляет 94-160 Ф/г при токе разряда 10 мА.

Ключевые слова: Пористый углеродный материал, Фрактальная структура, Удельная поверхность, Электрохимический конденсатор, Удельная емкость.

Structure and Electrochemical Properties of Saccharide-derived Porous Carbon Materials

V.I. Mandzyuk¹, I.F. Myronyuk¹, V.M. Sachko¹, B.I. Rachiy¹, Yu.O. Kulyk², I.M. Mykytyn¹

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

² Ivan Franko National University, 8 Kyrylo and Mefodiy Str., 79005 Lviv, Ukraine

The structural, morphological and electrochemical properties of porous carbon materials obtained by carbonization of saccharides (glucose, lactose, sucrose) at 400 °C and their subsequent thermooxidation activation at 800 and 1000 °C were investigated using methods of small-angle X-ray scattering, low-temperature porometry, galvanostatic cycling and cyclic voltammetry. It is set that the materials obtained have developed porosity (more than 0.6) and high specific surface (from 350 to 657 м²/g). The specific capacity of the electrochemical capacitors formed on their basis is 94-160 F/g at discharge current of 10 mA.

Keywords: Porous carbon material, Fractal structure, Specific surface, Electrochemical capacitor, Specific capacity.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. P. Nowicki, M. Skrzypczak, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* **162** No 2, 723 (2010).
2. E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Actas, *Fuel* **87**, 3278 (2008).
3. Y. Lv, L. Gan, M. Liu, W. Xiong, Z. Xu, D. Zhu, D.S. Wright, *J. Power Source*. **209**, 152 (2012).
4. V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, R.P. Lisovskyy, *J. Nano-Electron. Phys.* **6** No 1, 01017 (2014).
5. F. Beguin, E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems* (Boca Raton, FL: CRC Press: 2010).
6. Beguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications* (Berlin: WileyVCH: 2013).
7. B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, N.Ya. Ivanichok, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 4, 04077 (2015).
8. Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurcenyuk, I.I. Semenchuk, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 2, 02017 (2015).
9. Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurcenyuk, I.I. Semenchuk, V.B. Boledzyuk, A.D. Shevchenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **9** No 3, 03011 (2017).
10. E.V. Anslyn, D.A. Dougherty, *Modern physical organic chemistry* (Sausalito, CA: University Science Books: 2006).
11. А.П. Шпак, В.В. Шилов, О.А. Шилова, Ю.А. Кунитский, *Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Ч. 2* (Киев: Академперіодика: 2004) (A.P. Shpak, V.V. Shilov, O.A. Shilova, Yu.A. Kunitskiy, *Diagnostika nanosistem. Mnogourovnevyye fraktal'nyye nanostruktury. Ch. 2* (Kiev: Akademperiodika: 2004)) [In Russian].
12. B.K. Ostafiychuk, V.I. Mandzyuk, Yu.O. Kulyk, N.I. Nagirna, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 160 (2014).
13. V.I. Mandzyuk, Yu.O. Kulyk, N.I. Nagirna, I.P. Yaremiy, *Phys. Chem. Solid State* **13** No 3, 616 (2012).
14. 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).
15. I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, V.M. Gun'ko, *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 508 (2016).
16. B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, M.M. Kuzyshyn, B.I. Rachiy, R.A. Zatorskiy, R.P. Lisovski, V.I. Mandzyuk, *J. Nano-Electron. Phys.* **5** No 3, 03049 (2013).
17. B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky, R.P. Lisovsky, V.I. Mandzyuk, *J. Nano-Electron. Phys.* **6** No 4, 04031 (2014).
18. B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky, V.I. Mandzyuk, R.P. Lisovsky, L.O. Shyyko, *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 65 (2015).
19. B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, R.P. Lisovsky, V.I. Mandzyuk, P.I. Kolkovskiy, R.I. Merena, M.V. Berkeshchuk, L.V. Golovko, *J. Nano-Electron. Phys.* **9** No 5, 05001 (2017).
20. H. Wang, L. Pilon, *Electrochim. Acta* **64**, 130 (2012).