

Н.І. Нагірна<sup>1</sup>, В.І. Мандзюк<sup>1</sup>, Р.П. Лісовський<sup>2</sup>, Ю.О. Кулик<sup>3</sup>

## Структура, морфологія та електрохімічні властивості хімічно відмитих пористих вуглецевих матеріалів

<sup>1</sup>ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, [mandzyuk\\_vova@rambler.ru](mailto:mandzyuk_vova@rambler.ru)

<sup>2</sup>Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ, 03680, Україна

<sup>3</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 7, Львів, 79005, Україна

У роботі з використанням методів малокутового рентгенівського розсіяння, низькотемпературної порометрії, гальваностатичного розряду, циклічної вольтамперометрії та гальваностатичного переривчастого титрування досліджено вплив хімічної обробки нанопористого вуглецевого матеріалу на його структуру, морфологію та електрохімічні параметри. Встановлено, що хімічна обробка у соляній, плавиковій та азотній кислотах призводять до значного зменшення питомої поверхні ПВМ і об'єму пор та збільшення їх розмірів порівняно з вихідним матеріалом. Показано, що вказані зміни зумовлюють також зменшення питомих енергетичних параметрів літєвих джерел струму на основі ПВМ, електрохімічне впровадження іонів літію в які носить необоротний характер. Розраховано коефіцієнт електростимульованої дифузії іонів літію в ПВМ.

**Ключові слова:** пористий вуглецевий матеріал, хімічна обробка, малокутове розсіяння рентгенівських променів, низькотемпературна порометрія, електрохімічне впровадження йонів літію.

Стаття постуила до редакції 08.04.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

### Вступ

В останні десятиліття пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) широко застосовуються в літій-іонних батареях як анодні матеріали [1-3]. Процес струмоутворення в таких джерелах струму пов'язаний з інтеркаляцією / деінтеркаляцією іонів літію у ПВМ, що супроводжується формуванням пасивуючої плівки на поверхні частинок вуглецю (її часто називають поверхневим твердотільним шаром (ПТШ)) в результаті деструкції електроліту і відновлення поверхневих функціональних груп [4] та утворенням неперервного ряду сполук впровадження типу  $Li_xC$  [1, 2]. Кінетика перебігу даних процесів тісно пов'язана із особливостями структури та морфології ПВМ, які визначатимуть величину оборотної та необоротної ємності, затраченої при роботі електрохімічного джерела струму. Зокрема, при дослідженні процесів впровадження іонів літію в ПВМ, отриманого гідротермальною карбонізацією рослинної сировини в діапазоні температур 600 ÷ 1100°C, нами було встановлено, що величина питомої поверхні матеріалу та її стан (наявність на поверхні різного роду функціональних груп, неорганічних домішок і включень) відіграють важливу роль у процесах струмоутворення. При цьому, величина питомої ємності, затрачена як на

формування ПТШ, так і утворення сполук впровадження  $Li_xC$ , корелює відповідно із значенням питомої поверхні ПВМ і розмірами нанокластерів, з яких сформовано ПВМ [5-7]. Одним із способів впливу на морфологію та стан поверхні ПВМ є хімічна обробка [8-9], яку проводять, як правило, для видалення неконтрольованих домішок, що містяться у вихідній сировині, та зміни структури вуглецевого матеріалу. Тому метою даною роботи є з'ясування впливу хімічної обробки ПВМ на його структурні і морфологічні параметри та енергоємнісні характеристики літєвих джерел струму, сформованих на його основі.

### І. Експеримент

Вихідним матеріалом був обраний ПВМ, отриманий гідротермальною карбонізацією абрикосових кісточок при температурі 750°C, електрохімічний елемент на основі якого за даними роботи [5] володіє максимальною питомою ємністю (1138 мА·год/г). Даний матеріал піддавався витримці при кімнатній температурі впродовж 24 год в середовищі дегідратуючих агентів, таких як азотна, соляна та плавикова кислоти. Після обробки для видалення з ПВМ залишкових реагентів та інших неорганічних домішок проводили його відмивання у

дистильованій воді до встановлення нейтрального рН. Відмиті матеріали висушувалися в печі TermoLab СНОЛ 58/350 при температурі 120°C впродовж 30 хв.

Для визначення структурних параметрів досліджуваних матеріалів застосовували метод малокутового рентгенівського розсіяння (МКРР), який широко використовується для вивчення структурних неоднорідностей нанометричного масштабу в дисперсних системах, в тому числі і в пористих матеріалах [10]. Вимірювання спектрів МКРР проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в  $Cu-K_{\alpha}$ -випромінюванні ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу  $LiF$ , в режимі проходження пучка рентгенівського 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  $s = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$  ( $s = 4\pi \sin q / \lambda$  – хвильовий вектор,  $q$  – половина кута розсіяння). Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню детектора  $\Delta(2q)_d = 0,02^\circ$ . Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування з кроком  $0,05^\circ$ , час експозиції  $\tau = 125 \text{ с}$ . 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 співвідношення:

$$I^*(2q) = I_{\text{exp}}(2q) - T \cdot I_0(2q) \quad (1)$$

де  $I^*(2q)$  – істинна інтенсивність розсіяння,  $I_{\text{exp}}(2q)$  – експериментальна інтенсивність розсіяння,  $I_0(2q)$  – 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.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів (питомої поверхні, поверхні мікропор, загального об'єму пор, об'єму мікропор, середнього діаметру пор та розподілу пор за розмірами) проводили методом ізотермічної адсорбції / десорбції азоту при температурі кипіння азоту ( $T = 77 \text{ К}$ ) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі 180 К впродовж 20 год.

Стан поверхні ПВМ досліджувався методом інфрачервоної (ІЧ)-спектроскопії. Спектри дослідних зразків записувалися в режимі пропускання на Фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet (метод FTIR). Для запису спектру наважку дослідного зразка ПВМ (4 мг) змішували з сухим  $KBr$  у співвідношенні 1:100 і гомогенізували у вібраційному млині впродовж

5 хв. Із приготовленої суміші формували пластинки розміром  $8 \times 20 \text{ мм}$  і масою 20 мг.

Мікрозондовий поелементний аналіз ПВМ проводився методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на приладах JEM-100 CX II та JSM 2100F (з приставкою для енергодисперсійної спектроскопії JED-2300F). Прискорююча напруга при роботі мікроскопу становила 100 та 200 кВ відповідно.

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  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ . Для видалення фізично сорбованої води та залишків ацетону проводилося висушування робочого електроду при температурі 120°C впродовж 2 год. Два інші електроди – допоміжний і порівняльний – виготовляли із літєвої фольги шляхом її напесовування на нікелеву сітку. Електроди опускалися в розчин електроліту і проводилася герметизація елемента. Як електроліт використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію ( $LiBF_4$ ) в  $\gamma$ -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 (1) густині струму  $40 \text{ мА/см}^2$  ( $2 \text{ мА/г}$ ) на автоматичній установці TIONiT P2.00-xx.

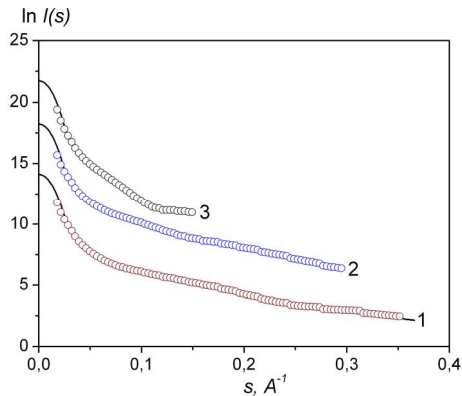
Потенціодинамічні дослідження проводилися при кімнатній температурі з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab (Голландія) в діапазоні напруг  $3,3 \div 0,01 \text{ В}$ . Швидкість сканування становила  $0,5 \text{ мВ/с}$ .

Для визначення коефіцієнта електростимульованої дифузії іонів літію в ПВМ використали метод гальваностатичного переривчастого титрування, який базується на хронопотенціометрії, у процесі якої йони літію протягом обмеженого періоду часу  $\tau$  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.

## II. Результати та обговорення

Як слідує з результатів МКРР, отримані спектри мають форму кривих, що монотонно спадають у всьому кутовому інтервалі вимірювання, що може свідчити про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей (пор) і відповідно відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні (їх поведінка є

аналогічною до спектрів карбонізованих ПВМ) (рис. 1).



**Рис. 1.** Спектри МКРП ПВМ, відмитих у соляній (1), плавиковій (2) та азотній (3) кислотах (точки – експеримент; суцільна крива – розрахунок за допомогою програми GNOM).

Для визначення параметрів, що характеризують пористу структуру досліджуваних матеріалів, проводили аналіз вихідних кривих інтенсивності розсіяння. Для щільної колімаційної системи справедливе асимптотичне наближення Порода:

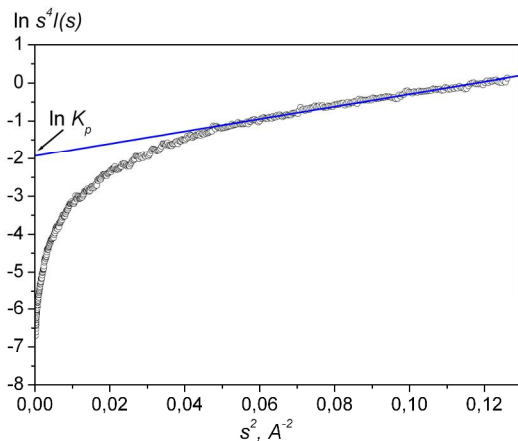
$$\ln \{s^4 I(s)\} = \ln K_p + \sigma^2 s^2, \quad (2)$$

що описує поведінку кривих інтенсивності розсіяння при великих  $s$ . Параметр  $\sigma$  характеризує стан міжфазної поверхні. Зокрема, при  $\sigma = 0$  поверхня пор має гладкий характер, при  $\sigma < 0$  поверхня має розмитий (дифузний) характер, а значення  $\sigma > 0$  вказує на існування флуктуацій електронної густини в матеріалі, що характерно для фрактальних об'єктів. Якщо побудувати графік залежності  $\ln \{s^4 I(s)\}$  від  $s^2$ , то при великих значеннях  $s$  він описується лінійною функцією (рис. 2). Екстраполяція даної лінійної залежності до  $s = 0$  дозволяє визначити константу Порода  $K_p$ .

Знаючи константу Порода  $K_p$ , можна обчислити інтегральний інваріант Порода  $Q$  за формулою:

$$Q = \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = \int_0^{s_0} s^2 I(s) ds + K_p / s_0, \quad (3)$$

де  $s_p$  – максимальне значення хвильового вектора.



**Рис. 2.** До визначення константи Порода.

Для розрахунку ефективного радіуса мікропор  $R_p$  і питомої площі поверхні  $S_n$  використали наступні співвідношення:

$$R_p = \frac{4Q}{p K_p}, \quad (4)$$

$$S_n = \frac{p w (1-w)}{r_m} \cdot \frac{K_p}{Q}, \quad (5)$$

де  $\rho_m$  – густина матеріалу (реальна), яка в свою чергу залежить від структурної густини матеріалу  $\rho_x$  та пористості  $w$  згідно рівняння  $\rho_m = (1-w) \rho_x$  (структурна густина матеріалу становить приблизно  $2 \text{ г/см}^3$ ).

Згідно отриманих даних (табл. 1), найбільш суттєво на пористість вихідного зразка впливає хімічне відмивання азотною кислотою і дещо в меншій мірі – плавиковою. В обох випадках питома поверхня різко зменшується, а радіус пор, відповідно зростає. Це пов'язано, насамперед, із травленням приповерхневого шару частинок вуглецю, що призводить до його згладжування, зменшення шорсткості та переходу мікропор у мезопори. Для ПВМ, відмитого у соляній кислоті, питома поверхня, навпаки, зростає. Причиною цього, найбільш ймовірно, є те, що соляна кислота сильніше розчиняє домішкові атоми та забруднення поверхні ПВМ, що призводить до розблокування пор, та слабше приповерхневі ділянки вуглецю.

На часткове згладжування поверхні свідчать і дані по фрактальній структурі ПВМ. Для їх визначення криві інтенсивності розсіяння будували в координатах  $\ln I(s) = f \{ \ln(s) \}$  (рис. 3). Для фрактальних об'єктів спостерігається степенева залежність інтенсивності розсіяння  $I(s) : s^{-n_1}$ , причому при  $1 < n_1 < 3$  формуються об'ємні (масові) фрактали розмірністю  $D_v = n_1$ , а при  $3 < n_2 < 4$  – поверхневі фрактали розмірністю  $D_s = 6 - n_2$ . Граничний випадок, коли  $n_2 = 4$ , а  $D_s = 2$ , відповідає гладкій поверхні.

Як слідує із даних табл. 1, при обробці у трьох кислотах фрактальна розмірність поверхні  $D_s$  по відношенню до вихідного матеріалу зменшується. Крім цього, спостерігається формування об'ємних та поверхневих фрактальних структур в зразках, оброблених кислотами  $HCl$  та  $HF$ . Менше значення розмірності об'ємних фракталів (табл. 1) в матеріалі, обробленому  $HCl$ , відповідає більш розвинутій пористій структурі. На кривій інтенсивності зразка, обробленого  $HNO_3$ , присутня лінійна ділянка з нахилом  $n_2 = 4$ . Такий результат можна розглядати як формування гладкої (нефрактальної) поверхні поділу між порами та вуглецевою основою.

Значення  $s_2$  дозволяє оцінити розмір нанокластерів за формулою  $L_0 \approx 2\pi/s_2$  (табл. 1). Для оцінки розмірів фрактальних кластерів проводили екстраполяцію кривих інтенсивності до  $s = 0$  за допомогою програми GNOM (рис. 1). Встановлено, що радіус інерції кластерів  $R_g$  змінюється в межах  $12,5 \div 12,9 \text{ нм}$  (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри пористої і фрактальної структури хімічно відмитих ПВМ

Режим обробки	$Q$ , нм <sup>3</sup>	$K_p$ , нм <sup>4</sup>	$\rho_m$ , г/см <sup>3</sup>	$w$	$S_n$ , м <sup>2</sup> /г	$R_p$ , нм	$L_0$ , нм	$D_v$	$D_s$	$R_g$ , нм
вихідний	2502	1640	0,71	0,76	529	1,9	7,0	2,4	2,6	12,6
HCl	3007	1700	0,59	0,7	626	2,2	3,7	2,10	2,25	12,5
HF	2616	800	0,50	0,75	360	4,2	4,6	2,60	2,35	12,9
HNO <sub>3</sub>	1144	100	0,67	0,67	91	14,6	7,0	–	2,00	12,9

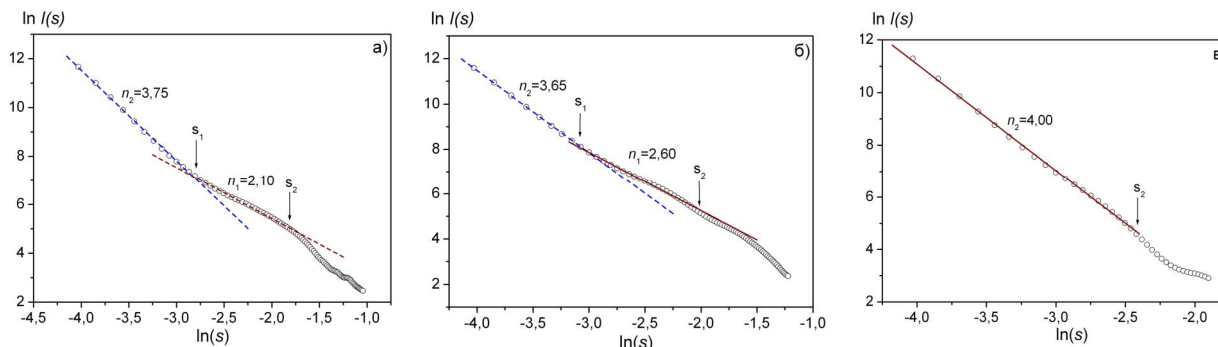


Рис. 3. Криві МКРР у подвійних логарифмічних координатах для ПВМ, відмитих у соляній (а), плавиковій (б) та азотній (в) кислотах.

Розглянемо, як впливає хімічна обробка на відкриту пористість вихідного ПВМ. За даними низькотемпературної порометрії не тільки різко зменшується кількість адсорбованого азоту, але міняється форма кривої адсорбції / десорбції (рис. 4).

Для зразків, відмитих в соляній і плавиковій кислотах, на ізотермі адсорбції існують дві прямолінійні ділянки з різними кутами нахилу (рис. 4, криві 2 і 3). Наявність прямолінійних ділянок на кривій адсорбції згідно [11] вказує на наявність еквівалентних енергетичних позицій щодо сорбції азоту, а точка перегину при  $p/p_0 \approx 0,2$  свідчить про завершення формування моношарового покриття та переходу до капілярної адсорбції.

Хімічна обробка також призводить до значного гістерезису віток у всьому діапазоні відносних тисків  $p/p_0$ , що пов'язано, найбільш ймовірно, із необоротною хімічною взаємодією адсорбату з адсорбентом. Досить нетиповою є вигляд ізотерми сорбції для зразка, відмитого у азотній кислоті.

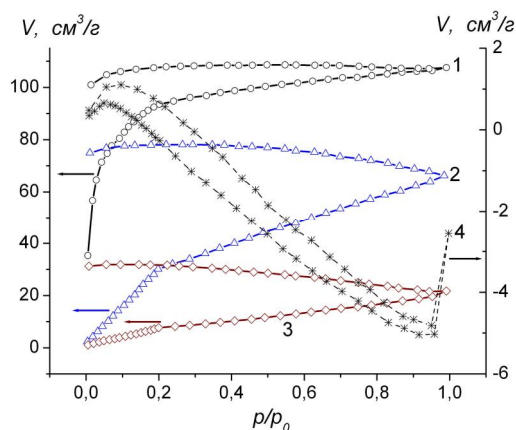


Рис. 4. Ізотерми сорбції азоту вихідного (1) та хімічно відмитих у соляній (2), плавиковій (3) та азотній (4) кислотах ПВМ.

Зростання кількості адсорбованого азоту спостерігається тільки до значення  $p/p_0 \approx 0,5$ , вище якого кількість сорбованого газу зменшується і переходить в область від'ємних значень (рис. 4, крива 4). Причину такої поведінки нам пояснити не вдалося. Найбільш ймовірно, що обробка азотною кислотою призводить до формування такого покриття поверхні ПВМ, адсорбція молекул азоту на якому при зростанні відносного тиску є неможливою (аналог гідрофобної поверхні). Тому використання даних по отриманню інформації щодо пористої структури даного зразка є неправомірним.

Аналіз кривих сорбції дозволив отримати кількісні характеристики пористої структури хімічно відмитих ПВМ (табл. 2):  $S_{BET}$  – величина питомої поверхні, яка визначалася методом BET [12];  $S_{micro}$ ,  $S_{ext}$  – поверхня мікропор і зовнішня поверхня відповідно, розраховані t-методом [13];  $V$  – 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  $V_{meso} = V - V_{micro}$ ;  $R_p$  – середній радіус пор. Як слідує з даних табл. 2, обробка у кислотах призводить до зменшення значень як питомої поверхні, так і об'єму пор. Зокрема, відмивка у плавиковій кислоті зумовлює не тільки зменшення поверхні матеріалу в 12 разів, але й формування суто мезопористої структури. Для матеріалу, відмитого у HCl, зміни менш суттєві, проте, як припускалося вище, підтверджується факт переходу частини мікропор у мезопори. Розмір пор відповідно зростає і його значення фактично співпадають із значеннями, отриманими методом МКРР (табл. 1).

Хімічна обробка також зменшує частку відкритих пор у загальній пористості матеріалу: від 65 % до 32 % при відмивці у соляній кислоті і до 8 % – у плавиковій. Це пов'язано як із структурними

Таблиця 2

Параметри пористої структури хімічно відмитих ПВМ

Режим обробки	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{micro}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{ext}$ , м <sup>2</sup> /г	$\frac{S_{micro}}{S}$ , %	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{micro}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{meso}$ , см <sup>3</sup> /г	$\frac{V_{micro}}{V}$ , %	$R_p$ , нм
вихідний	343	292	51	86	0,166	0,123	0,043	74	1,937
<i>HCl</i>	202	109	93	54	0,102	0,045	0,057	44	2,029
<i>HF</i>	29	0	29	0	0,034	0	0,034	0	4,643

перетвореннями в об'ємі і на поверхні частинок вихідного матеріалу, так і зі зменшенням концентрації функціональних груп на поверхні та формуванням "гідрофобного" покриття. Останнє підтверджується даними ІЧ-спектроскопії, згідно з якими на ІЧ-спектрах спостерігається як зменшення інтенсивності смуг, що відповідають, валентним коливанням *O-H* спиртових і фенольних груп на поверхні ПВМ (діапазон 3000 ÷ 3800 см<sup>-1</sup>), деформаційним коливанням *C=O* в *COOH*-групі (1425 см<sup>-1</sup>), валентним коливанням *C=C* ароматичних кілець (1590 см<sup>-1</sup>), так і зникнення деяких смуг, що пов'язані, насамперед, із бічними деформаційними коливаннями *C-H*-груп, розташованих на краях ароматичних площин (< 800 см<sup>-1</sup>), коливаннями =*CH*<sub>2</sub>-груп (876 см<sup>-1</sup>) та валентним *C-H* коливанням в асиметричних і симетричних *CH*<sub>2</sub>-групах (положення максимуму в околі 2925 і 2850 см<sup>-1</sup> відповідно). Найсильніше дані зміни помітні при обробці в соляній та плавиковій кислотах. Зменшується також концентрація домішкових атомів: за даними мікронзондового поелементного аналізу повністю вимиваються магній, калій, натрій і кальцій, а кількість кремнію і заліза зменшується до 0,1 ат. %.

Проаналізуємо, яким чином зміни структури, морфології та стану поверхні впливають на питомі енергетичні параметри електрохімічних систем, сформованих на основі хімічно відмитих ПВМ. Для розрахунку питомої розрядної ємності  $C_n$  електрохімічних елементів використовували рівність  $C_n = It/m$ , де  $m$  – маса активного матеріалу,  $I$  – розрядний струм,  $t$  – час розряду. Питому енергію  $E_n$  визначали як площу під розрядною кривою  $U = f(C_n)$  (рис. 5).

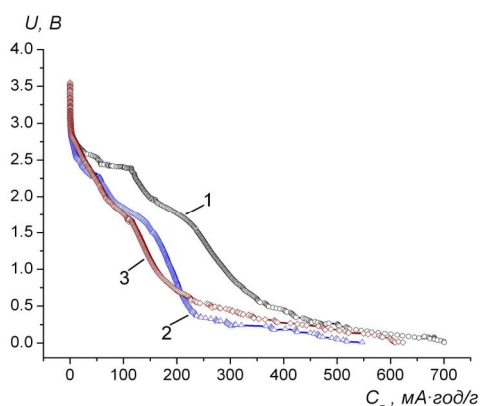


Рис. 5. Розрядні криві електрохімічних елементів на основі ПВМ, відмитого у соляній (1), плавиковій (2) та азотній (3) кислотах.

Як показали результати гальваностатичних досліджень, хімічна обробка ПВМ у всіх кислотах призводить до зменшення питомої ємності  $C_n$  та енергії  $E_n$ . Виняток складає значення питомої енергії ПВМ, відмитого у *HCl*, за рахунок більших розрядних напруг, порівняно з вихідним матеріалом (для вихідного матеріалу  $E_n = 690$  Вт·год/кг). Зокрема, у відповідності до нумерації кривих на рис. 5, питома ємність електрохімічних елементів становить 700, 545 і 625 мА·год/г, а питома енергія 715, 450 і 470 Вт·год/кг. Обробка соляною і азотною кислотами також призводить до згладжування розрядної кривої при переході від ділянки різкого спаду до більш пологої ділянки. При цьому розрядна ємність на цих ділянках перерозподіляється наступним чином: 50 % : 50 % (для *HCl*), 41 % : 59 % (для *HF*) і 29 % : 71 % (для *HNO*<sub>3</sub>) (для вихідного зразка дане співвідношення рівне 28 % : 72 %).

Основними причинами спаду розрядної ємності є наступні. По-перше, зменшення питомої поверхні хімічно відмитих ПВМ і, як наслідок, ємності, затраченої на формування ПТШ. По-друге, зменшення концентрації функціональних груп на поверхні ПВМ, зокрема тих, що містять атоми водню. Наявність значної кількості атомів водню на поверхні частинок вуглецю, зв'язаних на периферії ароматичними молекулами, що є основними структурними одиницями, за даними роботи [14] пояснює високу електрохімічну зарядову ємність вуглецевих матеріалів, карбонізованих при температурах нижче 1000°C.

Незважаючи на зменшення питомої поверхні хімічно відмитих ПВМ і, відповідно, об'єму ПТШ, сформованого на ній, та концентрації функціональних груп, що є основними причинами необоротного споживання заряду, процес електрохімічної інтеркаляції іонів літію в дані матеріали за даними циклічної вольтамперометрії носить необоротний характер (табл. 3). Як слідує з поданих у табл. 3 результатів, необоротна ємність електрохімічної системи після першого циклу становить 86 % (для *HCl*), 87 % (для *HF*) і 93 % (для *HNO*<sub>3</sub>) (для вихідного матеріалу величина необоротної ємності становила 89 %). На наступних циклах заряд/розряду її величина зменшується. Зауважимо, що величина оборотної ємності, як і для вихідного матеріалу, залишається незмінною.

Коефіцієнт дифузії йонів літію в електрод на основі ПВМ можна знайти, виходячи із другого закону Фіка для дифузії з граничними умовами. Для малих струмів і коротких часових відрізків коефіцієнт дифузії  $D$  можна розрахувати з рівняння [15]:

Таблиця 3

Кількість заряду, перенесеного при інтеркаляції / деінтеркаляції іонів літію в ПВМ

Кислота	1 цикл		2 цикл		3 цикл	
	$Q^-$ , Кл	$Q^+$ , Кл	$Q^-$ , Кл	$Q^+$ , Кл	$Q^-$ , Кл	$Q^+$ , Кл
HCl	1,32	0,19	0,82	0,09	0,60	0,09
HF	1,09	0,14	0,61	0,13	0,43	0,12
HNO <sub>3</sub>	0,73	0,05	0,23	0,04	0,17	0,04

$$D = \frac{4}{p} \left( \frac{m_B V_M}{M_B A} \right)^2 \cdot \left( \frac{\Delta E_s}{t(dE_t/d\sqrt{t})} \right)^2 \quad (6)$$

$$(t = L^2/D),$$

де  $M_B, m_B$  – молярна маса і маса ПВМ,  $V_M$  – молярний об’єм сполуки,  $A$  – площа електроду,  $L$  – товщина електроду,  $dE_t$  – загальна зміна напруги електрохімічного елемента при прикладеному струмі за проміжок часу  $\tau$ ,  $\Delta E_s$  – величина релаксації напруги за цей час.

За умови прямолінійної залежності  $E = f(\tau^{-1/2})$  (де  $E$  – напруга електрохімічного елемента) рівняння (6) спрощується і набуває вигляду

$$D = \frac{4}{p t} \left( \frac{m_B V_M}{M_B A} \right)^2 \cdot \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (7)$$

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  $t$  становив 0,3 год, час релаксації  $t_{rel}$  напруги елемента до свого постійного значення  $E_s$  – 0,9 год. За таких умов електрохімічний елемент розряджався до досягнення максимального значення ступеня впровадження. Загальний вигляд отриманої хронопотенціограми схожий за виглядом до гальваностатичної кривої, а її частковий фрагмент із поданими на ньому параметрами, необхідними для обчислення коефіцієнта дифузії йонів літію за формулою (7), зображено на рис. 6.

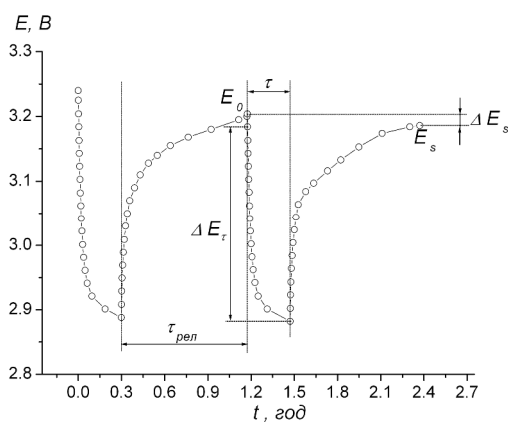


Рис. 6. Фрагмент кривої ГСПТ.

Оцінка коефіцієнта дифузії йонів літію в ПВМ

методом ГСПТ дала наступні результати. Для матеріалів, відмитих у HCl і HF, величина  $D$  при зростанні вмісту літію в ПВМ знаходиться в діапазоні  $4 \cdot 10^{-9} \div 3 \cdot 10^{-11}$  та  $2 \cdot 10^{-9} \div 1 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с відповідно. При відмиванні у HNO<sub>3</sub> коефіцієнт дифузії на початковій стадії впровадження зменшується приблизно на порядок і становить  $4 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. На завершальному етапі його значення рівне  $2 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с. Для вихідного матеріалу розрахунок значень коефіцієнта дифузії цим же методом показав, що при збільшенні вмісту літію коефіцієнт дифузії лежить в діапазоні  $1,5 \cdot 10^{-8} \div 1,3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с. Як бачимо, хімічне відмивання призводить до зменшення коефіцієнта дифузії іонів літію на початкових стадіях впровадження, після чого його значення залишається практично незмінним.

## Висновки

1. За даними малокутового рентгенівського розсіювання і низькотемпературної порометрії хімічна обробка ПВМ у кислотах призводить до суттєвої зміни морфології вихідного матеріалу, яка полягає у зменшенні його питомої поверхні (на  $30 \div 80\%$ ), об’єму пор (на  $38 \div 80\%$ ) та збільшення розмірів пор (в  $1,2 \div 7,2$  рази). Відбувається також зменшення розмірності фрактальної поверхні ПВМ від 2,6 до 2,00, що вказує на формування гладкої (нефрактальної) поверхні.

2. Встановлено, що хімічна обробка зменшує частку відкритих пор у загальній пористості матеріалу (від 65 % до 32 % при відмивці у соляній кислоті і до 8 % – у плавиковій), що пов’язано із змінами морфології і структури ПВМ, та формуванням “гідрофобного” покриття і зменшенням концентрації функціональних груп на його поверхні.

3. За результатами гальваностатичних досліджень з’ясовано, що хімічна обробка ПВМ призводить до зниження у 1,5 рази питомої ємності та питомої енергії електрохімічних джерел живлення на їх основі по відношенню до вихідного матеріалу, за рахунок зменшення частки заряду, затраченого на формування ПТШ.

4. Проведена оцінка коефіцієнта електро-стимульованої дифузії іонів літію в хімічно відмиті ПВМ. Показано, що його величина монотонно спадає при збільшенні вмісту літію в ПВМ і лежить в діапазоні  $10^{-9} \div 3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с.

[1] Z. Ogumi, M. Inaba, Advances in lithium-ion batteries (Plenum publishers, Kluwer Academic, 2002).



- [2] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems (Advanced materials and technologies series, CRC Press Taylor & Francis Group, 2010).
- [3] M. Noel, V. Suryanarayanan, J. Power Sources, 111 (2), 193 (2002).
- [4] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, J. Power Sources, 97-98, 39 (2001).
- [5] Н.И. Нагирна, В.И. Мандзюк, Р.П. Лисовский, Б.И. Рачий, Р.И. Мерена, Материалы XII Международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” (Краснодар, 2012), с. 188.
- [6] В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, В.В. Стрельчук, С.І. Будзуляк, І.М. Будзуляк, І.Ф. Миронюк, Б.І. Рачій, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (1), 94 (2012).
- [7] В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Східно-Європейський журнал передових технологій, 4/8 (64), 42 (2013).
- [8] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, І.В. Урубков, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (4), 803 (2009).
- [9] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.І. Рачій, О.Д. Магомета, Фізика і хімія твердого тіла, 9 (3), 609 (2008).
- [10] Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин, Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние (Наука, Москва, 1986).
- [11] А.П. Карнаухов, Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов (Наука, Новосибирск, 1999).
- [12] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (2), 309 (1938).
- [13] B.C. Lippens, J.H. de Boer, J. Catal., 4 (3), 319 (1965).
- [14] A. Oberlin, Chem. Phys. Carbon, 22, 1 (1989).
- [15] X.H. Rui, N. Ding, J. Liu, Electrochim. Acta, 55, 2384 (2010).

N.I. Nagirna<sup>1</sup>, V.I. Mandzyuk<sup>1</sup>, R.P. Lisovsky<sup>2</sup>, Yu.O. Kulyk<sup>3</sup>

## The Structure, Morphology and Electrochemical Properties of Chemically Washed Porous Carbon Materials

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

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

<sup>3</sup>Ivan Franko National University, 8 Kyrylo and Mefodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine

The effect of chemical treatment of porous carbon material (PCM) on its structure, morphology and electrochemical parameters it is explored in work by the methods of small-angle X-ray scattering, low-temperature porometry, galvanostatic discharge, cyclic voltamperometry and galvanostatic intermittent titration technique. It is set, that chemical treatment of PCM in salt, hydrofluoric and nitric acids result in considerable reduction of specific surface and pore volume and increase of their sizes comparatively with initial material. It is shown, that the indicated changes predetermine also reduction of specific energy parameters of lithium power sources on the PCM basis, electrochemical introduction of lithium ions in which has an irreversible character. The coefficient of the electro-stimulated diffusion of lithium ions in PCM is calculated.

**Keywords:** porous carbon material, chemical treatment, small-angle X-ray scattering, low-temperature porometry, lithium ions electrochemical insertion.