PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

V. 21, No. 3 (2020) pp. 486-491

DOI: 10.15330/pcss.21.3.486-491

#### ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА Т. 21, № 3 (2020) С. 486-491

PACS: 61.05.cf, 61.43.Gt, 81.05.Uw

ISSN 1729-4428

# В.І. Мандзюк<sup>1</sup>, І.Ф. Миронюк<sup>1</sup>, Ю.О. Кулик<sup>2</sup>

## Структурно-морфологічні та електропровідні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих на основі сахарози і лимонної кислоти

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, <u>volodymyr.mandzyuk@pnu.edu.ua</u>

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, <u>Yurij, Kyluk@lnu.edu.ua</u>

У роботі з використанням методів малокутового Х-променевого розсіяння, низькотемпературної порометрії та імпедансної спектроскопії досліджено вплив лимонної кислоти як пороутворювача на структуру, морфологію та електропровідні властивості пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ), отриманих із вуглецевого прекурсору (сахарози). З'ясовано, що в зразках формується об'ємна фрактальна структура, причому фрактальна розмірність  $D_{\nu}$  зменшується від 2,15 до 1,91 при додаванні лимонної кислоти за рахунок розрихлення поверхні. Встановлено, що застосування 20 мас.% лимонної кислоти зумовлює найбільш ефективну модифікацію пористої структури матеріалу – збільшення питомої поверхні в 1,35 рази, загального об'єму пор в 1,14 рази та значний розвиток мікро- і мезопористості. Показано, що використання лимонної кислоти як пороутворювача призводить до зростання питомої електропровідності ПВМ майже у 5 разів.

**Ключові слова:** пористий вуглецевий матеріал, фрактальна будова, пориста структура, питома поверхня, розподіл пор за розмірами, питома електропровідність.

Подано до редакції 20.08.2020; прийнято до друку 15.09.2020.

### Вступ

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) широко використовуються у різних галузях промисловості чи побуту: як адсорбенти для очищення повітря та води, виробництва фільтрів [1-3], в електрохімії як електроди для літієвих джерел струму, суперконденсаторів, паливних елементів [4-6], як носії каталізаторів [7, 8]. Для надання ПВМ необхідних фізико-хімічних властивостей, бажаного розподілу пор за розмірами та співвідношення пор застосовують методи фізичної і термохімічної активації [9, 10], пороутворюючі реагенти [11, 12] та екзо- і ендотемплати [13-15]. Одним із доволі простих способів модифікації пористої структури є використання органічних кислот у поєднанні з вуглецевими прекурсорами, які процесі у

термохімічної обробки мають здатність переходити у рідку фазу (плавитися), що полегшує структурне упорядкування графенових площин, нанорозмірних кристалітів графіту та більших за розмірами угрупувань. З огляду на це цікавим є поєднання лимонної кислоти як пороутворювача та сахарози як вуглецевого прекурсору, оскільки їх температури плавлення мають різні значення (153°С для лимонної кислоти [16] і 197°С для сахарози [17]). Тому метою даної роботи є дослідження структурноморфологічних та електропровідних властивостей ПВМ, отриманих на основі сахарози і лимонної кислоти.

### I. Експеримент

Базовий зразок ПВМ-0 карбонізованого матеріалу отримували термолітичним розкладом сахарози C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub> за температури 400°С. Одержаний матеріал активувався за температури 800°С шляхом прожарювання впродовж 30 хвилин в умовах обмеженого доступу атмосферного повітря у керамічному контейнері.

З метою модифікації пористої структури ПВМ у водний розчин сахарози замішували 20 мас.% і 40 мас.% лимонної кислоти. Після цього отриманий розчин карамелізували за температури 250°С, а потім карбонізували за 800°С. Отримані зразки позначали відповідно ПВМ-2 і ПВМ-4.

Для визначення структурних параметрів досліджуваних матеріалів застосовували метод малокутового Х-променевого розсіяння. Цей метод широко використовується для вивчення структурних неоднорідностей нанометрового масштабу в дисперсних системах, в тому числі і в пористих матеріалах [18]. Вимірювання спектрів малокутового розсіяння проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Си-Кα-випромінюванні  $(\lambda = 1,5418 \text{ Å}),$  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  $s = 0.015 \text{ Å}^{-1}$  (

 $s = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$  – хвильовий вектор,  $\theta$  – половина кута

розсіяння). Перед детектором встановлювали 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. З метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували наступне співвідношення:

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

де  $I^*(2\theta)$  – істинна інтенсивність розсіяння,  $I_{\exp}(2\theta)$  – експериментальна інтенсивність розсіяння,  $I_0(2\theta)$  – розподіл інтенсивності первинного пучка,  $T = \frac{I_{\exp}(0)}{I_0(0)}$  – 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 матеріалів досліджували методом ізотермічної адсорбції / десорбції азоту за температурі кипіння азоту (T = 77 K) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед

адсорбцією азоту зразки заздалегідь дегазували у вакуумі за температурі 453 К впродовж 24 годин.

Для зйомки електропровідних характеристик матеріалів використовували конденсаторну систему, яка складається із двох блокуючих мідних електродів, між якими знаходився досліджуваний зразок. Імпедансні годографи Z' = f(Z''), де Z' та Z'' – дійсна та уявна частини комплексного опору системи (Z = Z' - jZ'', j – уявна одиниця), отримували з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab/FRA-2 (Голландія) у діапазоні частот  $10^{-2} - 10^5 \Gamma$ ц. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ.

# II. Результати експерименту та їх обговорення

Як слідує із даних малокутового розсіяння Хпроменів на кривих інтенсивності досліджуваних матеріалів в діапазоні  $(s_1, s_2)$  спостерігається степенева залежність інтенсивності  $I(s) \sim s^{-n}$ (рис. 1). Значення *n* потрапляє в інтервал 1 < n < 3, що вказує на фрактальний розподіл неоднорідностей. У зразках формується об'ємна фрактальна структура розмірність  $D_n = n$ , утворена вуглецевими кластерами. Використання лимонної кислоти при синтезі матеріалу зумовлює зменшення фрактальної розмірності за рахунок розрихлення структури.



**Рис. 1.** Криві інтенсивності розсіяння дослідними зразками ПВМ-0 (крива 1), ПВМ-2 (2) та ПВМ-4 (3).

У рамках моделі полідисперсних сфер проаналізовано розподіл радіусів інерції пор. Із даною метою були побудовані гістограми розподілу пор (рис. 2).

Як випливає з аналізу отриманих результатів, характеристики пористої будови зразків суттєво змінюються залежно від вмісту лимонної кислоти у вихідній суміші. Так, у зразку ПВМ-0, основний внесок в пористий об'єм вносять макропори з радіусом інерції  $r_g \approx 37$  нм ( $m_k \approx 46$  %). Також спостерігається формування мікропор радіусом  $r_g \approx 0,83$  нм, однак їх об'ємна частка є значно меншою ( $m_k \approx 6$  %).

У зразку ПВМ-2 спостерігається зменшення вмісту макропор до 36 % при одночасному



**Рис. 2.** Гістограми розподілу пор ( $m_k$  – об'ємна частка пор,  $r_g$  – радіус інерції пор).



**Рис. 3.** Ізотерми сорбції ПВМ для зразка ПВМ-0 (крива 1), ПВМ-2 (2), ПВМ-4 (3).

збільшенні частки мікропор радіусом  $r_g \approx 0.92$  нм ( $m_k \approx 11$  %). Решта пористого об'єму матеріалу ( $m_k \approx 53$  %) становлять мезопори із максимумом в околі  $r_g \approx 24$  нм.

Більш суттєві зміни характеристик пористої структури спостерігаються в зразку ПВМ-4. У даному випадку найбільший внесок у формування пористого об'єму вносять мезопори радіусом  $r_g \approx 20$  нм ( $m_k \approx 29$  %). Об'ємна частка макропор та їх радіус при цьому зменшуються ( $m_k \approx 25$  %,  $r_g \approx 320$  нм). Крім того, спостерігається незначне збільшення вмісту мікропор радіусом  $r_g \approx 1$  нм ( $m_k \approx 14$  %).

Особливістю методу малокутового розсіяння Х-променів при дослідженні структури пористих матеріалів є те, що він дає інформацію про закриті і відкриті у матеріалі пори. З огляду на сфери застосування ПВМ, цілком очевидно, що саме відкрита поверхня буде відігравати визначальну роль. У цьому випадку необхідно знати величину доступної для молекул чи іонів поверхні, тобто значення відкритої пористості матеріалу.

Достатньо корисним для отримання даної інформації є метод низькотемпературної порометрії, який базується на отриманні ізотерм адсорбції / десорбції, на основі яких можна здійснювати подальші розрахунки. Ізотерми адсорбції / десорбції азоту (рис. 3) для всіх зразків є подібними і належать до І типу згідно класифікації IUPAC [19], що характерно для мікропористих твердих тіл, які володіють відносно малою зовнішньою поверхнею. Уci ізотерми характеризуються розбіжністю віток адсорбції і десорбції, насамперед в діапазоні низького тиску, що отримало назву гістерезису низького тиску. Основними причинами такої поведінки згідно [19] можуть бути: необоротне утримування молекул адсорбату в порах, розмір яких близький до розміру молекул адсорбату; необоротна хімічна взаємодія адсорбату з адсорбентом; набухання просторового високомолекулярного каркасу адсорбенту; складна система взаємопов'язаних між собою пор.

Для визначення питомої поверхні *S* ПВМ використано багатоточковий метод BET (Brubauer-Emmett-Teller) [19], в основі якого лежить рівняння:

$$\frac{1}{W(p_0/p)-1} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} (p_0/p),$$

де W — маса газу, адсорбованого при відносному тиску  $p/p_0$ ,  $W_m$  — маса адсорбованого газу, який утворює моношар, що покриває всю поверхню, C константа BET, яка відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбційному шарі (її значення є показником магнітуди взаємодії адсорбент / адсорбат). Побудова даної залежності в

координатах 
$$\frac{1}{W(p_0/p)-1} = f(p_0/p)$$
 дає

можливість наблизити експериментальні дані прямою лінією в діапазоні відносних тисків  $p/p_0 = 0.05 \div 0.35$  і розрахувати значення питомої поверхні *S* (табл. 1).

За даними табл. 1 модифікація вихідного прекурсору пороутворювачем приводить до немонотонної зміни питомої поверхні матеріалів. Найбільших змін зазнає питома поверхня ПВМ при

#### Таблиця 1

Параметри пористої структури вуглецевих матеріалів

Зразок	S, м²/г	${\displaystyle S_{micro},}\ {\displaystyle M^{2}/\Gamma}$	$S_{ext}, M^2/\Gamma$	S <sub>micro</sub> /S, %	V, см <sup>3</sup> /г	V <sub>micro</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>meso</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>micro</sub> /V, %
ПВМ-0	356	204	152	57	0,187	0,092	0,095	49
ПВМ-2	479	435	44	91	0,213	0,184	0,029	86
ПВМ-4	152	82	70	54	0,095	0,035	0,060	37

додаванні до вихідного прекурсору 20 мас. % пороутворювача — її значення зростає більш ніж в 3,5 рази. Проте, при додаванні 40 мас. % пороутворювача її величина зменшується в 2,3 рази.

Враховуючи дані малокутового розсіяння, згідно з якими пориста структура матеріалів сформована мікро-, мезо- і макропорами, використаємо *t*-метод, який дасть можливість визначити величину зовнішньої поверхні пор  $S_{ext}$  (сюди входить поверхня мезо- і макропор), а за формулою  $S_{micro} = S - S_{ext}$ розрахувати значення поверхні мікропор. Суть методу полягає в тому, що вихідна ізотерма адсорбції перебудовується в діапазоні відносних тисків  $p/p_0 = 0,2 \div 0,5$  як функція нової змінної *t*, яка називається статистичною товщиною адсорбційної плівки і визначається виразом:

$$t = \sigma \cdot \frac{W}{W_m}$$

де  $\sigma$  — мономолекулярна товщина адсорбційної плівки, яка для азоту при T = 77 К становить 0.354 нм.

Для мікропористих матеріалів у присутності мезопор залежність об'єму адсорбованого газу V від t являє собою пряму лінію, екстраполяція якої до перетину з віссю V дає можливість визначити об'єм мікропор, а за тангенсом кута нахилу розрахувати величину зовнішньої поверхні матеріалу  $S_{\text{ext}}$  (табл. 1).

Як слідує з отриманих даних (табл. 1), питома поверхня, яку займають мікропори, є найбільшою для зразка ПВМ-2, причому їх частка становить 91 %, що вказує на ефективне використання лимонної кислоти як пороутворювача. Для зразка ПВМ-4 спостерігається незначний перерозподіл між мікро- і мезопорами на користь останніх, порівняно із вихідним матеріалом.

Цілком очевидно, що при додаванні пороутворювача будуть зазнавати змін і параметри, які характеризують об'єм пор ПВМ. Загальний об'єм пор V досліджуваних матеріалів розраховувався за умови  $p/p_0 \approx 1$ . Його значення при збільшенні концентрації пороутворювача змінюється аналогічно до зміни питомої поверхні S (табл. 1). Подібним чином змінюється і об'єм мікропор  $V_{\text{micro}}$  (а також мезопор  $V_{\text{meso}}$ ), величина якого розраховувалася *t*-методом.

Проаналізуємо, яких змін зазнає розподіл пор за розмірами (РПР) ПВМ при додаванні пороутворювача. Для визначення такого розподілу перевага надається ізотермі десорбції, яка для того ж об'єму газу представляє менший відносний тиск, тобто використовується менше енергії. Таким чином, ізотерма десорбції є ближчою до істинної термодинамічної рівноваги [19].

Враховуючи те, що досліджувані зразки містять як мікро-, так і мезопори, то для визначення розподілу пор за розмірами необхідно використовувати відповідні для цього методи. Досить поширеним для визначення розподілу мезопор за розмірами є метод ВЈН (Barret-Joyner-Halenda), який базується на рівнянні Кельвіна [19]:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma V_L}{RT r_m},$$

де  $\gamma$  – поверхневий натяг азоту в точці кипіння;  $V_L$  – молярний об'єм рідкого азоту; R – універсальна газова стала;  $r_m$  – радіус пор.

Як слідує з отриманих результатів (рис. 4) РПР для зразків ПВМ-0 і ПВМ-4 характеризується єдиним інтенсивним максимумом в околі 3,5 нм, тоді як РПР для зразка ПВМ-2 властивий ряд максимумів в околі 4,3; 6,8; 9,1 та 30,8 нм. Таким чином, використання 20 мас. % пороутворювача для отримання ПВМ призводить не тільки до значного зростання питомих поверхні і об'єму зразка, але й до значних змін у РПР, насамперед мезопористої структури.

Проаналізуємо зміни, які відбуваються мікропористою структурою ПВМ при додаванні пороутворювача. Для визначення РПЗ використаємо метод NLDFT (nonlocal density functional theory), який базується на квантово-механічному підході і використовує для розрахунку фундаментальні молекулярні параметри, характеризують що взаємодію газ-газ (газ-рідина) і газ-тверде тіло [19]. Як слідує із отриманих результатів, поданих у вигляді набору гістограм (рис. 5), для зразків ПВМ-2 ПВМ-4 у РПР спостерігаються інтенсивні i



**Рис. 4.** Розподіл мезопор за розмірами згідно ВЈН-методу для зразка ПВМ-0 (крива 1), ПВМ-2 (2), ПВМ-4 (3).



**Рис. 5.** Розподіл мікропор для ПВМ згідно NLDFT-методу.



**Рис. 6.** Діаграми Найквіста для зразка ПВМ-1 (крива 1), ПВМ-2 (2) і ПВМ-4 (3).

максимуми 0,211 см<sup>3</sup>/г і 0,096 см<sup>3</sup>/г відповідно в околі 0,67 нм. Для зразка ПВМ-0 він є більш розмитим із вираженим максимумом в околі 0,58 нм.

Додавання пороутворювача до вихідного прекурсору призводить не тільки до зміни структурно-морфологічних параметрів отриманого матеріалу, але й впливає на його електропровідні властивості. За даними імпедансної спектроскопії така модифікація практично не міняє форму імпедансного годографу Z' = f(Z'') вихідного зразка, а призводить тільки до кількісних змін дійсної Z' та уявної Z'' частин комплексного опору системи (рис. 6).

Із врахуванням геометричних параметрів зразків розраховувались питомі значення опорів, електропровідностей та частотні залежності електричних параметрів згідно рівнянь

$$\rho^* = \rho' - j\rho'' \,,$$

де  $\rho' = Z'A/d$  і  $\rho'' = Z''A/d$ , а A і d – площа поверхні електрода і товщина зразка відповідно.

Повна провідність матеріалів визначалася за формулою  $\sigma = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}$ , де  $\sigma' = \rho'/M$ ,  $\sigma'' = \rho''/M$ ,  $M = |Z^*|^2 (A/d)^2$ ,  $Z^* = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ [20].

Оскільки значення дійсної частини електричної провідності за частот, менших  $10^3$  Гц, приблизно на 2-3 порядки є більшими за значення уявної, то вкладом останньої у повну провідність ПВМ можна знехтувати. При цьому частотна поведінка повної провідності також визначатиметься, в основному, частотною залежністю дійсної частини електропровідності (рис. 7).

Подання частотних залежностей електричної провідності в напівлогарифмічних координатах дає можливість визначити значення питомої електропровідності ПВМ шляхом екстраполяції

експериментальної кривої до її перетину з віссю  $\sigma$ (при  $f \to 0$  маємо вихід на постійний струм). Для зразка ПВМ-0 значення питомої електропровідності становить близько 13 Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>, ПВМ-2 – 60 Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> і ПВМ-4 – 66 Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>. Не зважаючи на одночасне збільшення мікро- і мезопористості матеріалу, яке створює перешкоди транспорту електронів, таке збільшення провідності, найбільш ймовірно, зумовлено тим, що лимонна кислота сприяє структурному впорядкуванню графенових площин на (дегідратації, різних стадіях отримання ПВМ плавлення, карамелізації, карбонізації).



**Рис. 7.** Частотна залежність повної провідності зразка ПВМ-1 (крива 1), ПВМ-2 (2) і ПВМ-4 (3).

### Висновки

Показано, що використання лимонної кислоти як пороутворювача при синтезі ПВМ на основі сахарози дозволяє в широких межах змінювати структурноморфологічні та електропровідні властивості матеріалів.

З'ясовано, що структура ПВМ сформована об'ємними фрактальними кластерами, розмірність яких зменшується при збільшенні концентрації лимонної кислоти у вихідній суміші внаслідок активуючої дії останньої.

Встановлено, що оптимальною концентрацією лимонної кислоти є значення 20 мас.%, при якому спостерігається найбільше зростання питомої поверхні, загального об'єму пор та відбувається значний перерозподіл пор за розмірами.

*Мандзюк В.І.* – д.ф.-м.н., доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

*Миронюк І.Ф.* – професор, д.х.н., завідувач кафедрою хімії;

*Кулик Ю.О* – к.ф.-м.н., провідний спеціаліст кафедри фізики металів.

 G. Sriram, S. Supriya, M. Kurkuri, G. Hegde, Mater. Res. Express 7, 015605 (2020) (doi:10.1088/2053-1591/ab5f2c).

- [2] Y. Yoon, S. Kim, K. Ahn, K. Ko, K.S. Kim, Environ. Tech. 37(6), 703 (2016) (doi:10.1080/09593330.2015.1078416).
- [3] S.Y. Kim, Y.H. Yoon, K.S. Kim, Int. J. Environ. Sci. Technol. 13, 2189 (2016) (doi: 10.1007/s13762-016-1046-8).
- [4] B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, R.P. Lisovsky, V.I. Mandzyuk, P.I. Kolkovsky, R.I. Merena, M.V. Berkeshchuk, L.V. Golovko, Journal of Nano- and Electronic Physics 9(5), 05001-1 (2017) (doi: 10.21272/jnep.9(5).05001).
- [5] V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, R.P. Lisovsky, Journal of Nano- and Electronic Physics 6(1), 01017-1 (2014).
- [6] J. Wang, I. Senkovska, S. Kaskel, Q. Liu, Carbon 75, 372 (2014) (doi:10.1016/j.carbon.2014.04.016).
- [7] I. Matos, M. Bernardo, I. Fonseca, Catalysis Today 285, 194 (2017) (doi:10.1016/j.cattod.2017.01.039).
- [8] E. Lam, J.H.T. Luong, ACS Catal. 4(10), 3393 (2014) (doi:10.1021/cs5008393).
- [9] A. Ahmadpour, D.D. Do, Carbon 34(4), 471 (1996) (doi: 10.1016/0008-6223(95)00204-9).
- [10] B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky, V.I. Mandzyuk, R.P. Lisovsky, L.O. Shyyko, Nanoscale Research Letters 10(65), 1 (2015) (doi: 10.1186/s11671-015-0762-1).
- [11] S.L. Revo, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, M.M. Kuzishin, Surface Engineering and Applied Electrochemistry 49(1), 68 (2013) (doi:10.3103/s1068375513010122).
- [12] B.K. Ostafiychuk, R.P. Lisovskiy, A-S.A.H. Zamil, B.I. Rachiy1, V.O. Kotsyubynsky, P.I. Kolkovsky, R.I. Merena, A.B. Hrubiak, Journal of Nano- and Electronic Physics 11(3), 03036-1 (2019) (doi:10.21272/jnep.11(3).03036).
- [13] Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, Nanoscale 2(5), 639 (2010) (doi:10.1039/b9nr00207c).
- [14] N.D. Shcherban, V.G. Ilyin, Chemistry, Physics and Technology of Surface 6, 97 (2015) (doi:0.15407/hftp06.01.097).
- [15] V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, V.M. Sachko, I.M. Mykytyn, Surface Engineering and Applied Electrochemistry 56(1), 93 (2020) (doi:10.3103/S1068375520010123).
- [16] Б.П. Никольский, Справочник химика (Химия, Ленинград, 1971).
- [17] I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, V.M. Gun'ko, Nanoscale Research Letters 11(508), 1 (2016) (doi:10.1186/s11671-016-1723-z).
- [18] C.J. Gommes, T. Asset, J. Drnec, J. Appl. Cryst. 52(3), 507 (2019) (doi:10.1107/s1600576719003935).
- [19] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity (Academic Press, London, 1982).
- [20] M.H. Abdullah, A.N. Yusoff, J. Alloys Compounds 233, 129 (1996) (doi:10.1016/0925-8388(96)80044-2).

### V.I. Mandzyuk<sup>1</sup>, I.F. Mironyuk<sup>1</sup>, Yu.O. Kyluk<sup>2</sup>

### Structure-Morphological and Electroconductive Properties of Carbon Materials Based on Saccharose and Citric Acid

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, <u>volodymyr.mandzyuk@pnu.edu.ua</u> <sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, <u>Yurij.Kyluk@lnu.edu.ua</u>

The article explores the effect of citric acid as a pore-forming agent on the structure, morphology and electroconductive properties of porous carbon materials (PCMs) obtained from carbon precursor (saccharose) using the methods of small-angle X-ray scattering, low-temperature porometry and impedance spectroscopy. It was found that the volumetric fractal structure is formed in the samples, and the fractal dimension  $D_v$  decreases from 2.15 to 1.91 with the addition of citric acid due to surface loosening. It was set that the use of 20 wt.% of citric acid causes the most effective modification of the porous structure of the material, i.e. an increase in specific surface area of 1.35 times, total pore volume of 1.14 times and a significant development of micro- and mesoporosity. It is shown that the use of citric acid as a pore-forming agent leads to an increase in the specific electrical conductivity of PCMs almost 5 times.

**Keywords:** porous carbon material, fractal structure, porous structure, specific surface area, pore size distribution, specific electrical conductivity.