

**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ КАРБОНІЗАЦІЇ
АКТИВОВАНОГО НАНОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ
НА ЙОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

Т. Я. Бойчук¹, І. М. Будзуляк¹, Б. І. Рачій¹, Н. Я. Іванічок²

¹*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,
Івано-Франківськ, Україна,*

²*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
Київ*

Надійшла до редакції 12.08.2015

В роботі проведено дослідження електрохімічних властивостей нанопористого вуглецю, карбонізованого при різних температурах. Встановлено, що активація вуглецевого матеріалу приводить до збільшення кількості пор та оптимізації морфології. Розраховано значення питомої ємності СК на основі термічно активованих вуглеців та встановлено, що максимальною питомою ємністю (порядку 180 Ф/г) володіє зразок з температурою карбонізації 973 К.

Ключові слова: суперконденсатор, нанопористий вуглець, активація, питома ємність.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАРБОНИЗАЦИИ
АКТИВИРОВАННОГО НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА
НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Т. Я. Бойчук, И. М. Будзуляк, Б. И. Рачий, Н. Я. Иваничок

В работе проведено исследование электрохимических свойств нанопористого углеродного материала, карбонизированного при различных температурах. Установлено, что активация углеродного материала приводит к увеличению количества пор и оптимизации морфологии. Рассчитано значение удельной емкости СК на основе термически активированных углеродных материалов и установлено, что максимальная удельной емкостью (порядка 180 Ф/г) обладает образец с температурой карбонизации 973 К.

Ключевые слова: суперконденсатор, нанопористый углерод, активация, удельная емкость.

**THE INFLUENCE OF CARBONIZATION TEMPERATURE
OF ACTIVATED NANOPOROUS CARBON MATERIAL
ON ITS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES**

T. Ya. Boychuk, I. M. Budzulyak, B. I. Rachiy, N. Ya. Ivanichok

The paper studied the electrochemical properties of nanoporous carbon, carbonated at different temperatures. Established that activation of the carbon material leads to an increase in pore quantity and morphology optimization. The values of specific capacity of supercapacitor based on thermally activated carbon were calculated and found, that the maximum of specific capacity (about 180 F/g) has a sample with carbonization temperature 973 K.

Keywords: supercapacitors, nanoporous carbon, activation, specific capacity.

ВСТУП

Розширення сфер впровадження пристроїв накопичення енергії, що працюють за принципом заряд-розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) призвело до створення наноструктурованих модифікацій їх електродних матеріалів. Це, в першу чергу, стосується вуглецевих матеріалів, які завдяки своїй дешевизні, екологічності та доступності є найпоширенішими електродно-активними

матеріалами суперконденсаторів. Технологія отримання вуглеців з фруктової сировини передбачає їх карбонізацію при різних температурах. Це дає можливість видалити органічну складову таких систем та створити пористу структуру з високою розвинутою поверхнею. Проте, наукові публікації вказують на те, що така хіміко-термічна обробка не дозволяє повністю розкрити внутрішні пори вуглецевого матеріалу. Отримані таким способом

вуглеці при використанні в ролі електродних матеріалів суперконденсаторів (СК) мають малу площу контакту з електролітом, що в кінцевому результаті призводить до невисоких значень їх питомої ємності.

На практиці для збільшення пористості та питомої поверхні використовують активацію карбонізованого вуглецевого матеріалу. Це дозволяє істотно збільшити об'єм пор і питому поверхню матеріалу за рахунок випалювання вуглецю і виділення легких продуктів в окислювальній атмосфері.

В даній роботі досліджено вплив температури карбонізації активованого вуглецевого матеріалу на його електрохімічні властивості.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджуваний ПВМ отримувався з абрикосових кісточок методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари $(12-15) \cdot 10^5$ Па при температурах 873 К, 973 К, 1073 К, 1173 К та 1273 К. Карбонізовані таким чином вуглеці піддавалися термічній активації шляхом обгару в автоклаві при температурі 673 К протягом 180 хв.

Мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопу ZeissSupra 40VP (виробництва компанії CarlZeissGroup, Німеччина) з польовим (FieldEmission) катодом, колоною електронної оптики GEMINI і повністю безмасляною вакуумною системою з режимом роботи на низькому вакуумі (VP).

Електроди досліджуваних СК виготовлялись у формі таблеток із суміші складу: <НВМ>:<СД> = <75>:<25>, де СД — струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza), обмежених нікелевими сітками. Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором та поміщались в двоелектродну комірку типорозміру «2525», після чого герметизувались. У якості електроліту використовувався 30 % розчин КОН.

Гальваностичні вимірювання проводились в діапазоні напруг 0–1 В, і струм заряд/розряду змінювався в межах з 10 до 100 мА. Для визначення питомої ємності на розрядній кривій виділялась лінійна ділянка і розрахунок здійснювався за формулою:

$$C = \frac{2I\Delta t_p}{mU},$$

де I — заряд/розрядний струм, Δt_p — проміжок часу розряду, U — різниця потенціалів на кінцях виокремленої ділянки, m — маса НВМ. Внутрішній опір СК визначався за стрибком потенціалу ΔU після десяти циклів заряд/розряду:

$$R = \frac{\Delta U}{2I}.$$

Значення питомої ємності за даними потенціодинамічних вимірів обчислювались як:

$$C = \frac{2I}{sm},$$

де I — струм анодної або катодної гілок вольтамперограми, s — швидкість сканування, m — маса НВМ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив термічної активації на морфологію нанопористого вуглецевого матеріалу проявляється у появі додаткових пор на поверхні вуглецю внаслідок відкривання внутрішніх пор в процесі обгару в кисневій атмосфері. На рис. 1 представлені мікрофотографії вуглецю до (а) та після (б) активації. Причиною утворення

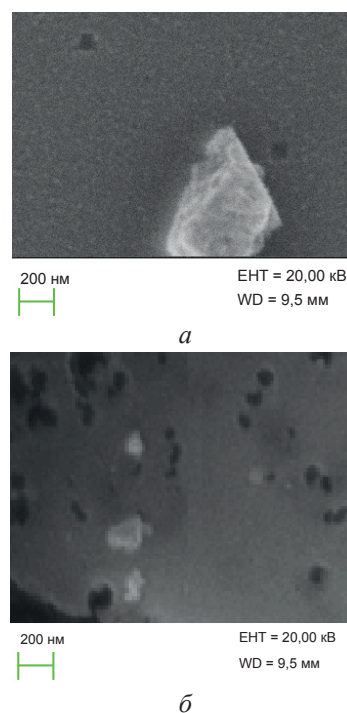


Рис. 1. СЕМ — зображення вуглецевого матеріалу до (а) та після (б) активації

такої структури поверхні вуглецевого матеріалу може бути те, що в процесі отримання вуглецю із матеріалу рослинного походження вигоряють органічні речовини, а рештки піднімаються по каналах (порах) із зерен на поверхню під дією тиску пари. Отже, термічна активація дозволяє очистити поверхню вуглецю від органічних та адсорбованих решток, що призводить до утворення нових пор та збільшення пористості.

Для встановлення впливу активації та змін морфології поверхні вуглеців на їх електрохімічні властивості як електродів СК проведені гальваностатичні та потенціодинамічні дослідження.

Розрядні криві, зняті при величині струму 10 мА, представлені на рис. 2. При температурах карбонізації вище 973 К сформовані на основі отриманого вуглецю суперконденсатори демонструють лінійну залежність робочої напруги від часу. При цьому, найбільший час розряду характерний для зразків, карбонізованих при температурах 973 К та 1173 К. Навіть при струмі розряду 100 мА ця тенденція зберігається (рис. 3).

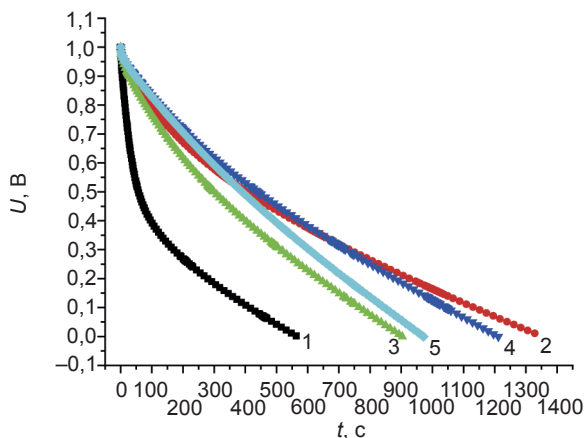


Рис. 2. Розрядні криві СК з електродами на основі активованого вуглецю, карбонізованого при температурах 873 К (1), 973 К (2), 1073 К (3), 1173 К (4) та 1273 К (5). Струм розряду 10 мА

Враховуючи, що ємність в таких системах забезпечується утворенням ПЕШ на межі розділу електрод-електроліт, такі результати свідчать про максимальний контакт вуглецю та електроліту, що зумовлено утворенням більш пористої поверхні внаслідок його карбонізації та наступної термічної активації.

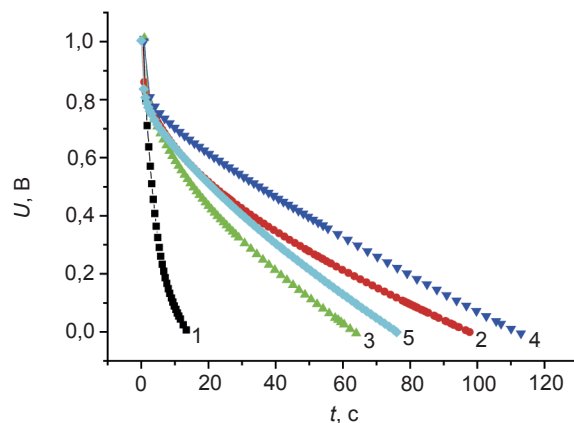


Рис. 3. Розрядні криві СК з електродами на основі активованого вуглецю, карбонізованого при температурах 873 К (1), 973 К (2), 1073 К (3), 1173 К (4) та 1273 К (5). Струм розряду 100 мА

Залежність питомої ємності від температури карбонізації та струму розряду представлена в таблиці 1.

Попри практично однаковий час розряду СК на основі карбонізованих при 973 К та 1173 К вуглеців, є суттєва відмінність у значеннях питомої ємності, що зумовлено різною робочою напругою. Вона визначається величиною стрибка потенціалу на початковому етапі розряду, що в свою чергу залежить від величини внутрішнього опору джерела. На рис. 4 представлено залежність розрахованого опору від струму розряду для кожного з вуглеців.

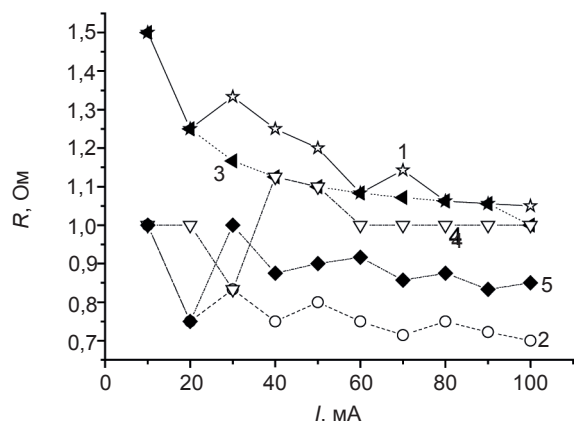


Рис. 4. Залежність внутрішнього опору СК від струму розряду на основі вуглецю, карбонізованого при температурах 873 К (1), 973 К (2), 1073 К (3), 1173 К (4) та 1273 К (5)

Оскільки масові співвідношення вуглецю та струмопровідної добавки, технологія формування та маса електродів для всіх вуглеців була однаковою, такі відмінності в значеннях

Залежність питомої ємності від температури карбонізації для різних струмів розряду

	873 К	973 К	1073 К	1173 К	1273 К
10 мА	61,9	183,6	98,9	133,3	107,7
20 мА	41,0	142,0	98,3	133,3	107,1
30 мА	32,6	139,4	94,6	131,3	106,5
40 мА	27,0	137,9	93,7	134,5	105,9
50 мА	24,2	135,0	92,8	131,8	105,4
60 мА	22,0	131,5	91,9	130,9	104,2
70 мА	21,3	127,7	89,6	130,2	103,5
80 мА	19,5	127,0	88,4	131,0	103,1
90 мА	18,9	123,5	87,7	128,7	100,5
100 мА	17,5	121,5	85,3	119,3	97,6

внутрішнього опору зумовлені впливом температури карбонізації. Найменші значення величини R для вуглецю, карбонізованого при 973 К що приводить до максимальних значень питомої ємності.

Результати, отримані в режимах гальваностатичного розряду, добре корелюють з результатами розрахунку питомої ємності, що здійснена потенціодинамічним методом.

На рис. 5 представлені циклічні вольтамперограми СК на основі активованих вуглецевих матеріалів. Швидкість сканування 1 мВ/с.

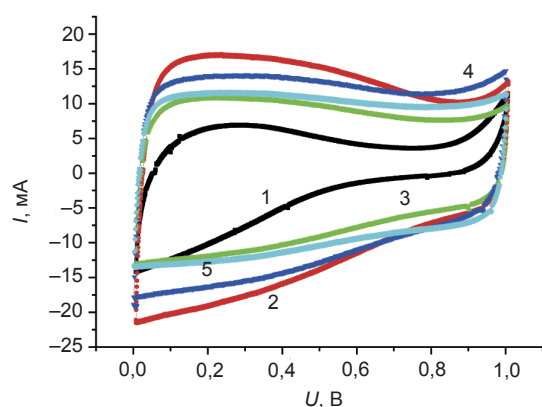


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми СК на основі активованих вуглеців, карбонізованих при температурах 873 К (1), 973 К (2), 1073 К (3), 1173 К (4) та 1273 К (5)

Характерними особливостями кривих ЦВА є максимальні значення струму на границях досліджуваних потенціалів для СК

на основі вуглеців, карбонізованих при 973 К та 1173 К (криві 2 та 4 на рис. 5). Оскільки при потенціалах порядку 1 В основний вклад в ємність вносять ОН-групи, а при низьких потенціалах йони K^+ застосовані прийоми активації сприяють утворенню великої кількості пор різних розмірів, що і приводить до збільшення ємності.

Питома ємність, розрахована на основі потенціодинамічного методу та порівняння з аналогічними значеннями, отриманими в результаті гальваностатичного розряду представлені на рис. 6. Як видно з рисунка, для всіх температур карбонізації значення питомої ємності корелюють між собою. Це ще раз підтверджує достовірність отриманих результатів та коректність вибраних електрохімічних методик.

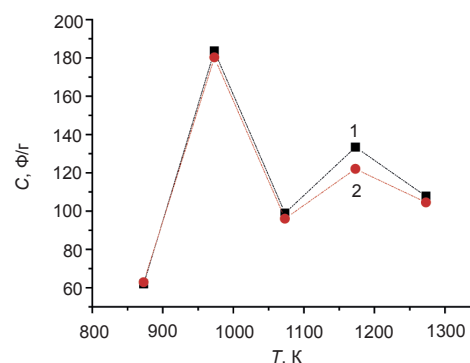


Рис. 6. Порівняння значень питомої ємності СК, отриманих гальваностатичним (1) та потенціодинамічним (2) методами для різних температур карбонізації

ВИСНОВКИ

Показано, що додаткова термічна активація карбонізованого вуглецевого матеріалу дозволяє збільшити його пористість та оптимізувати морфологію для випадку використання таких матеріалів як електродів суперконденсаторів. Розраховані значення питомої ємності є максимальними для СК на основі вуглецю карбонізованого при температурі 973 К., що пов'язано з максимальною кількістю пор та найнижчим внутрішнім опором.

На основі порівняння питомої ємності СК отриманих незалежними методами гальваностатичного циклювання та циклічної вольтамперометрії, показано що макети СК на основі активованих вуглеців здатні реалізувати максимальну питому ємність на рівні 180 Ф/г.

ЛІТЕРАТУРА

1. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic / Plenum Publ. — N. Y. — 1999. — 698 p.
2. Остафійчук Б. К., Будзуляк І. М., Кузишин М. М., Рачій Б. І., Заторський Р. А., Лісовський Р. П., Мандзюк В. І. Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів суперконденсаторів // *Журнал нано- та електронної фізики*. — 2013. — Т. 5, № 3. — 3049 с.
3. Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen and Lin Xu Obtaining carbon nanotubes from grass // *Nanotechnology*. — 2005. — Vol. 16. — 1192 p.
4. Cunsheng Du, Ning Pan Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition // *Journal of Power Sources*. — 2006. — Vol. 160 — 1487 p.
5. Takeuchi M., Maruyama T., Koike K. Nonporous carbon for a high energy density electric double layer capacitor // *Electrochemistry*. — 2001. — Vol. 69. — P. 487–492.
6. Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Чесноков Н. В. [и др.] Получения пористых углеродных материалов высокоскоростным нагревом и предварительной химической модификацией антрацитов // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2005. — № 13. — С. 521–529.
7. Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M. A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Preparation

of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH // *Carbon*. — 2001. — Vol. 39, No. 5. — P. 741–749.

8. Будзуляк І. М., Рачій Б. І., Ващинський В. М., Беркешук М. В. Питомі ємнісні характеристики вуглеців, активованих гідроксидом калію // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2015. — Т. 16, № 1. — С. 98 – 103.

LITERATURA

1. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic / Plenum Publ. — N. Y. — 1999. — 698 p.
2. Ostafijchuk B. K., Budzulyak I. M., Kuzishin M. M., Rachij B. I., Zatorskij R. A., Lisovskij R. P., Mandzyuk V. I. Azotovmisne nanoporiste vugillya dlya elektrodov superkondensatoriv // *Zhurnal nano- ta elektronnoї fiziki*. — 2013. — Т. 5, No. 3. — 3049 p.
3. Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen and Lin Xu Obtaining carbon nanotubes from grass // *Nanotechnology*. — 2005. — Vol. 16. — 1192 p.
4. Cunsheng Du, Ning Pan Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition // *Journal of Power Sources*. — 2006. — Vol. 160 — 1487 p.
5. Takeuchi M., Maruyama T., Koike K. Nonporous carbon for a high energy density electric double layer capacitor // *Electrochemistry*. — 2001. — Vol. 69. — P. 487–492.
6. Kuznecov B. N., Schipko M. L., Chesnokov N. V. [i dr.] Polucheniya poristyh uglerodnyh materialov vysokoskorostnym nagrevom i predvaritelnoj himicheskoj modifikaciej antracitov // *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya*. — 2005. — No. 13. — P. 521–529.
7. Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M. A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH // *Carbon*. — 2001. — Vol. 39, No. 5. — P. 741–749.
8. Budzulyak I. M., Rachij B. I., Vaschinskij V. M., Berkeschuk M. V. Pitomi emnisni harakteristiki vuglecev, aktivovanih gidroksidom kaliyu // *Fizika i himiya tverdogo tila*. — 2015. — Vol. 16, No. 1. — P. 98–103.