

УДК 541.136.2

НОВІ КАРБОНОВІ АРХІТЕКТУРИ З НАНООБМЕЖЕНОЮ ГЕОМЕТРІЄЮ ПУСТОТ ДЛЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНОГО ЄМНІСНОГО І ПСЕВДОЄМНІСНОГО НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ

*І. І. ГРИГОРЧАК, А. К. БОРИСЮК, Р. Я. ШВЕЦЬ, А. І. КОНДИР,
Ф. О. ІВАЩИШИН, О. В. БАЛАБАН, А. С. КУРЕПА*

Національний університет "Львівська політехніка"

Розглянуто зв'язок між пористою структурою, електронними властивостями нанопористого вуглецю та ємністю межі розділу його з електролітом. Побудовано та охарактеризовано еквівалентні електричні схеми для енергонакопичувальних процесів.

Ключові слова: *пориста структура, нанопористе вугілля, псевдоємність, інтерналізація, супрамолекулярні ансамблі, діаграма Найквіста.*

Молекулярні накопичувачі енергії займають проміжну ланку між електрохімічними акумуляторами та "електростатичними" конденсаторами. За питомими значеннями потужності та ємності вони кращі за перші та другі на декілька порядків і поєднують їх за принципом роботи. Накопичувати і зберігати енергію вони можуть не тільки електростатично, але і через оборотні фарадеєвські процеси: адсорбцію іонів чи окисно-відновні реакції, які породжують псевдоємність [1]. Більше того, саме фарадеєвською псевдоємністю найімовірніше зумовлена невідповідність експериментально визначеної питомої ємності [2] теоретично можливій (~140...150 F/g) для подвійного електричного шару (ПЕШ). З іншого боку, питомі значення псевдоємності перевищують більш як на порядок відповідні електростатичні ємності конденсаторів з ПЕШ. Це дає можливість досягати великої питомої енергії. Сьогодні докладають значних зусиль, щоб замінити дуже рідкісні і дорогі оксиди рутенію та іридію, які, донедавна, забезпечували питомі ємності до 900 F/g [3]. Раніше встановлений [4] зворотний заряд активованого вугілля до 2000 F/g. Однак тут може проявлятися лімітувальний вплив ємності збідненої області просторового заряду (ОПЗ) у карбоні за додатної поляризації в лужному електроліті.

Мета роботи – пошук нових видів дешевих і екологічно безпечних вуглецевих матеріалів та методів їх модифікації для підвищення питомих ємнісних характеристик, що дасть змогу їх використовувати для електромобілебудування та альтернативної "зеленої" енергетики.

Концептуальні положення і методика експерименту. Досягнення поставленої мети ґрунтується на забезпеченні деблокування гелмгольцевої ємності зі сторони лімітувального впливу ємності збідненої ОПЗ карбону, якому сприяє ріст густини станів делокалізованих носіїв заряду на рівні Фермі $D(E_F)$ [5], а також на ефективних способах керування енергетичною топологією електронних станів для підвищення питомої псевдоємності.

Як вихідну сировину вибрали волокна льону, які містять структурні канали для сорбції легувальних додатків та β -циклодекстрин (β -ЦД) з внутрішніми молекулярними порами. Під час формування "ляного" вугілля карбонізацію і ак-

Контактна особа: Р. Я. ШВЕЦЬ, e-mail: shvets_roman@ukr.net

тивацію виконували одночасно в закритому автоклаві, заповненому водою, за температури 780°C впродовж 2 h. Формували кавітат β -ЦД<FeSO₄> з насиченого розчину FeSO₄ за кімнатної температури впродовж 8 h, який карбонізували і активували за температури 840°C впродовж 1 h.

Ультразвукову (УЗ) обробку нанорозмірного активованого вуглецевого матеріалу здійснювали в п'єзокерамічному циліндрі впродовж 20 та 120 min. Частота ультразвукової хвилі 22 kHz. Середовище впливу – 0,1 М розчин I₂ у воді.

Пористу і фрактальну будову отриманих карбонових структур визначали методами прецизійної порометрії і малокутового рентгенівського розсіювання [6].

Електрохімічні виміри виконували за дво- і триелектродною схемами з хлорсрібним електродом порівняння. Для цього досліджувані матеріали зі зв'язуючим агентом (полівіліденфторид) за співвідношення 95:5% напресували на нікелеву сітку площею 0,5 cm². Маса активного матеріалу не перевищувала 3 mg. Використали електроліти: 30%-ий водний розчин KOH, 25%-ий водний розчин ZnI₂, (C₂H₅)₄NBF₄ в ацетонітрилію.

Імпедансні спектри і циклічні вольтамперограми виміряні за допомогою комплексу "AUTOLAB" фірми "ЕСО СЕМІЕ" (Нідерланди). Отримані дані моделювали відповідно до еквівалентних електричних схем (ЕЕС) в середовищі програмного пакету ZView 2.3.

Результати та їх обговорення. Раніше [7] показано зростання на 30% питомої ємності (C) лляного вугілля завдяки допуванню вихідної сировини FeSO₄ з 103 до 130 F/g. Для підвищення питомої ємності (C) застосовували KOH-модифікацію активованого лляного вугілля, перетертого з сухим гідроксидом калію у співвідношенні 1:5, яку здійснювали шляхом відпалу в аргоні за температури 500°C впродовж 1 h. В результаті досягнули зростання питомої ємності як недопованого (до 192 F/g), так і допованого (до 250 F/g) лляних вугілля. Щоб з'ясувати механізми підвищення питомої ємності до і після модифікації, здійснили комп'ютерну параметричну ідентифікацію діаграм Найквіста (рис. 1). Як бачимо, ЕЕС відповідно до підходу Войта представляє собою схему де-Леві [8], модифіковану паралельною R_{SC}/C_{SC}-ланкою, яка моделює процеси в ОПЗ. В результаті моделювання ЕЕС та згідно з працею [9] можна зробити висновок, що передкарбонізаційне допування лляної сировини FeSO₄ призводить до зміщення рівня Фермі у синтезованому нанопористому вуглеці в область з більшою густиною станів. Водночас KOH-модифікація лляного вугілля слабше впливає на положення рівня Фермі і зводиться, головнo, до збільшення пористості.

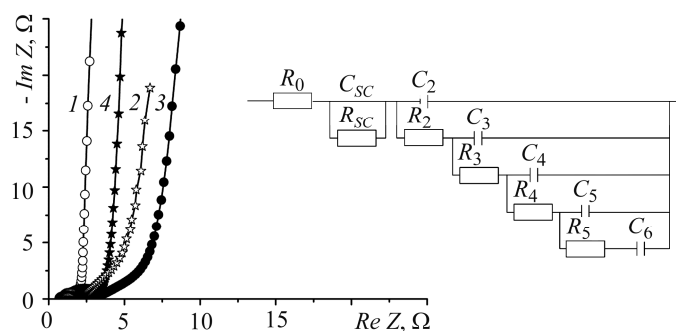


Рис. 1. Діаграми Найквіста (за рівноважного потенціалу) лляного недопованого (1, 2) та допованого FeSO₄ біовуглецю (3, 4) до (1, 3) та після (2, 4) KOH-модифікації.

На вставці – еквівалентна електрична схема.

Fig. 1. Nyquist diagrams (at equilibrium potential) of undoped (1, 2) and doped by FeSO₄ flax carbon before (1, 3) and after (2, 4) KOH-modification.

The equivalent electric circuit is in the insert.

Кавітандний нанопористий β -ЦД. За результатами експериментів встановлено, що для β -ЦД оптимальний режим активаційної карбонізації – 60 min за температури $840 \pm 5^\circ\text{C}$, після якої питома ємність недопованого β -ЦД є найвищою (101 F/g) у симетричній комірці, а після КОН-модифікації – 158 F/g, у від'ємній області потенціалів вона зростає від 101 до 203 F/g. В органічному електроліті ємність однакова для додатних і від'ємних потенціалів поляризації і становить 39 F/g. Порометричний аналіз активованого β -ЦД після КОН-модифікації показує вузький максимум у розподілі пор в інтервалі діаметрів 12,5...14,5 nm, що є важливим для надійної роботи суперконденсаторів. Сумарна площа активної поверхні визначена за методом DFT [10] і дорівнює $532 \text{ m}^2/\text{g}$.

У нанопористому β -ЦД до КОН-модифікації (рис. 2a) основний внесок у формування пористої структури матеріалу вносять мікроскопічні пори, що добре узгоджується з результатами порометрії. Після КОН-модифікації спостерігаємо суттєве збільшення внеску мезопор у розсіювальний об'єм, що підтверджується аналізом кривих інтенсивності розсіювання (рис. 2b), а частка мікропор зменшується приблизно у 3 рази. Таким чином, КОН-модифікація призводить до збільшення пористості матеріалу і до розширення ОПЗ у вуглеці.

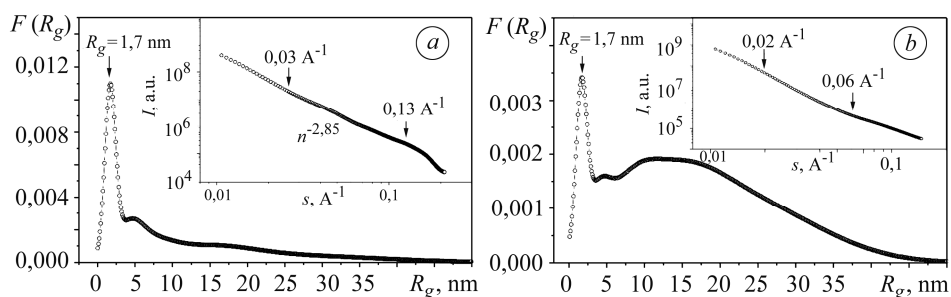


Рис. 2. Функції розподілу пор за радіусом інерції для активованого вугілля з β -ЦД до (a) і після (b) КОН-модифікації. На вставці – крива інтенсивності малокутового розсіювання матеріалу.

Fig. 2. Function of pore distribution by the inertia radius for activated β -cyclodextrin carbon before (a) and after (b) KOH-modification. Small-angle scattering intensity curves are in the insert.

В результаті допування β -ЦД сульфатом заліза утворився кавітат β -ЦД $\langle\text{FeSO}_4\rangle$. Рентгенодифрактограми (для двох кутових інтервалів) (рис. 3) засвідчують відмінність його будови (крива 2) від простої механічної суміші β -ЦД і FeSO_4 (крива 1). Далі здійснювали піроліз кавітату у вертикальному трубчастому реакторі з нержавіючої сталі в алундовому тиглі в середовищі аргону.

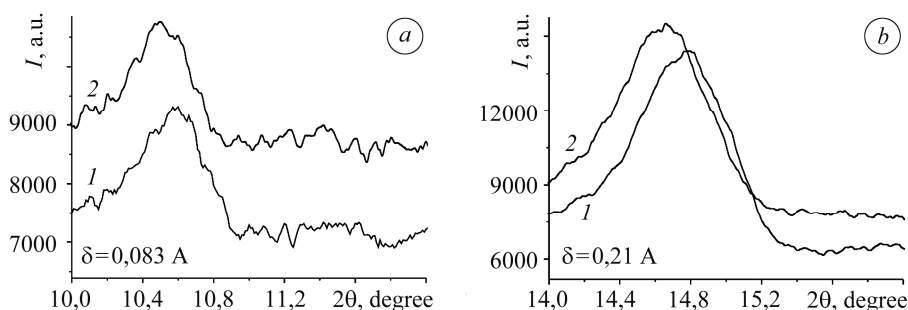


Рис. 3. Рентгенодифрактограми механічної суміші β -ЦД і FeSO_4 (1) та кавітату β -ЦД $\langle\text{FeSO}_4\rangle$ (2).
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of mechanical mixture of the β -cyclodextrin and also FeSO_4 (1), and the β -cyclodextrin $\langle\text{FeSO}_4\rangle$ structure (2).

Магнетні вимірювання (рис. 4а) виконували за допомогою магнетометра з віброуючим зразком [11]. Питома намагненість насичення зразків виміряна в магнетному полі напруженістю 800 kA/m $\sigma_s = 10,1 \text{ Am}^2/\text{kg}$, коерцитивна сила $H_c = 4 \text{ kA/m}$. За нагрівання намагненість зразка монотонно знижується з підвищенням температури (рис. 4b), що обумовлено зменшенням магнетного моменту через теплові флуктуації. За температури 300°C спостерігаємо перегин, котрий відповідає температурі Кюрі піротину [12]. Вище 300°C хід намагненості визначається температурною залежністю намагненості другої магнетної фази композита–магнетиту Fe_3O_4 до його температури Кюрі [13]. Прийнявши значення питомих намагненостей масивних піротину та магнетиту [12, 13], обчислили їх масовий вміст у досліджуваному композиті – 3,5 та 10,5 wt.%, відповідно.

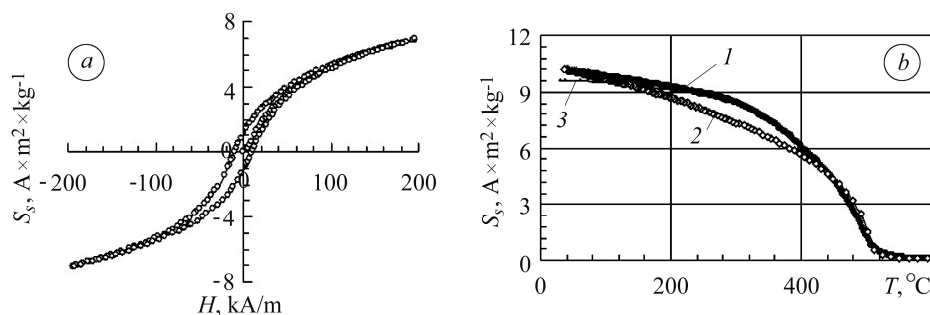


Рис. 4. Початкова крива намагнечування і петля гістерезису магнетного моменту кавітатного карбонізату β -ЦД $\langle \text{FeSO}_4 \rangle$ (а) та температурні залежності його питомої намагненості насичення (b): 1 – нагрів; 2 – охолодження; 3 – екстраполяція.

Fig. 4. The initial magnetization curve and hysteresis loop of the magnetic moment of β -cyclodextrin- $\langle \text{FeSO}_4 \rangle$ structure (a) and temperature dependence of its specific saturation magnetization (b): 1 – heating-up; 2 – cooling-down; 3 – extrapolation.

Після допування β -циклодекстрину FeSO_4 (без КОН-модифікації) питома ємність у від'ємній області потенціалів зростає на 60% (до 161 F/g), а після КОН-модифікації – до 312 F/g.

Нанорозмірне активоване вугілля. Нанорозмірний активований вуглецевий матеріал у системі гібридного електрохімічного суперконденсатора із цинковим протиелектродом демонструє оборотну електросорбцію йоду на поверхні матеріалу. В результаті гальваностатичних досліджень отримали максимальну питому ємність 4000 F/g за кулонівської ефективності $\eta \approx 90\%$. Загальна розрядна ємність становить 300 C/g. При цьому діаграми Найквіста для вихідного і опроміненних зразків (рис. 5) однотипні.

Перенесення заряду через межу розділу електрод–електроліт відбувається паралельно з ємнісним накопиченням та вимагає додаткових затрат енергії для утворення хімічних зв'язків. Ці затрати моделюються параметрами R_{p0} , R_{p1} , R_{p2} , R_{p3} (опори перенесенню заряду через межу розділу на поверхні та у макро-, мезо-, мікропорах, відповідно) та C_{p1} , C_{p2} , C_{p3} (псевдоємності, накопичені у кожному діапазоні розмірів пор) ЕЕС (вставка на рис. 5), параметри CPE_1 (елемент постійної фази) та R_0 моделюють ємність та опір перенесенню заряду через міжзеренні межі; C_1 , C_2 , C_3 – ємність ПЕШ, а R_{00} , R_1 та R_2 – йонний опір електроліту в різних порах.

Результати моделювання показують, що ємність матеріалу становить 761 F/g, а її значення розподілене між електростатичною ємністю шару Гельмгольца ($C_h = 160 \text{ F/g}$) та псевдоємністю ($C_{ps} = 601 \text{ F/g}$). Також можна зробити висновок

про співвідношення між мезо- та мікропорами – у матеріалі значно переважають пори меншого діаметра.

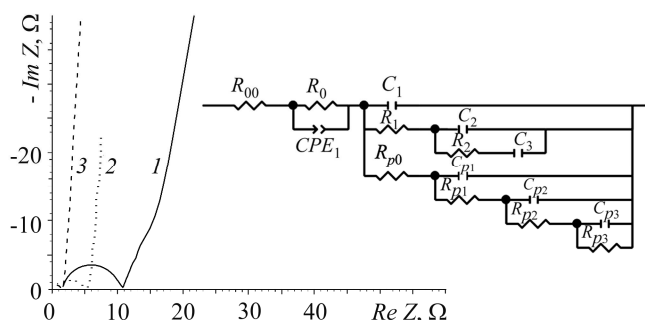


Рис. 5. Діаграми Найквіста вихідного (1) і опроміненого ультразвуком впродовж 20 min (2) та 120 min (3) нанорозмірного вугілля. На вставці – еквівалентна електрична схема.

Fig. 5. Nyquist diagrams of the initial (1) and ultrasound treated for 20 min (2) and 120 min (3) nano-size coal. The equivalent electric circuit is in the insert.

Результати досліджень вказують на збільшення ємності та зменшення опору матеріалу в результаті УЗ опромінення в розчині I_2 . Так, обробка впродовж 20 min призводить до двократного зменшення опору (рис. 5), що пояснюється збільшенням кількості впровадженого йоду в структурі матеріалу, та зростання розрядної ємності до 550 C/g. Збільшення тривалості УЗ (120 min) спричиняє зменшення опору (рис. 5) та розрядної ємності до 310 C/g. Це можна пояснити власне впливом УЗ на електронну структуру матеріалу, оскільки після обробки значно зростає потенціал вуглецевого електрода в розчині ZnI_2 , який досягає нейтрального значення, а не перенасиченням йодом, оскільки навіть після тривалого циклювання ємність матеріалу не зростає.

ВИСНОВКИ

Передкарбонізаційне допування лляного вугілля $FeSO_4$ призводить до зміщення рівня Фермі у синтезованому нанопористому вугліці, а КОН-модифікація – до збільшення пористості.

Вперше синтезовано кавітандний нанопористий β -ЦД з ємнісним накопиченням заряду в ПЕШ. Його КОН-модифікація призводить до збільшення частки мезопор і пористого об'єму матеріалу. У від'ємній області потенціалів його питома ємність зростає від 101 до 203 F/g. Попереднє допування β -ЦД $FeSO_4$ призводить до формування відповідного кавітату. В результаті питома ємність у від'ємній області потенціалів зростає на 60% (до 161 F/g), а після КОН-модифікації – до 312 F/g. Внаслідок ультразвукового впливу впродовж 20 min на нанорозмірне активоване вугілля відбувається зменшення опору та значне збільшення питомої ємності матеріалу.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрена связь между пористой структурой, электронными свойствами нанопористого углерода и емкостью границы раздела его с электролитом. Построено и охарактеризовано эквивалентные электрические схемы для энергонакапливающих процессов.

SUMMARY. Relationship between porous structure, electronic properties of nanoporous carbon and capacitance of its interface with an electrolyte is investigated. The equivalent electric schemes for the investigated processes are constructed and characterized.

1. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors. – New York: Plenum Publishing, 1999. – 698 p.

2. *Shi H.* Activated carbons and double layer capacitance // *Electrochim. Acta.* – 1996. – **41**. – P. 1633–1639.
3. Structure of Hydrrous Ruthenium Oxides: Implications for Charge Storage / D. A. McKeown, P. L. Hagans, L. P. L. Carette et. al. // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – **103**, № 23. – P. 4825–4832.
4. *On the hierarchy* of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices / B. P. Bakhmatyuk, B. Ya. Venhryn, I. I. Grygorchak et al. // *Electrochimica Acta.* – 2007. – **52**. – P. 6604–6610.
5. *Мотт Н., Девис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1982. – 664 с.
6. *Schmablegger H. and Sing Y.* The SAXS Guide. Getting acquainted with the principles 2-nd revised edition. – Austria: Anton Paar, 2011. – 98 p.
7. *Новые* нанопористые биоуглероды с примесью железа и кремния: синтез, свойства, применение для суперконденсаторов / Р. Я. Швец, И. И. Григорчак, А. К. Борисюк и др. // *Физика твердого тела.* – 2014. – **56**, № 10. – С. 1957–1963.
8. *Impedance spectroscopy.* Theory, experiment and application / Ed.: E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – Wiley interscience (Canada), 2005. – 586 p.
9. *Density* of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements / H. Gerischer, R. Mcintyer, D. Scherson, and W. Storck // *J. Phys. Chem.* – 1987. – **91**. – P. 1930–1935.
10. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
11. *Застосування* вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів / А. І. Кондир, А. К. Борисюк, І. П. Паздрій, С. Г. Швачко // *Вибрации в технике и технологиях.* – 2004. – **34**, № 2. – С. 41–43.
12. *Franzen Li F. and Ordering H. F.* Incommensuration, and Phase Transitions in Pyrrhotite: Part II: A High – Temperature X-Ray Powder Diffraction and Thermomagnetic Study // *J. of Solid State Chemistry.* – 1996. – **126**. – P. 108–120.
13. *Lovrie W.* Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties // *Geophysical research letters.* – 1990. – **17**, № 2. – P. 159–162.

Одержано 04.08.2014