**Міністерство освіти і науки України**

**Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»**

**На правах рукопису**

**ВАЩИНСЬКИЙ ВІТАЛІЙ МИХАЙЛОВИЧ**

**УДК 538.971:541.136.88:620.93**

# ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЮ, ОТРИМАНОГО ІЗ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

**01.04.18 – фізика і хімія поверхні**

**Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук**

**Науковий керівник:**
**Остафійчук Богдан Констянтинович**
**доктор фізико-математичних наук, професор**

**ІВАНО-ФРАНКІВСЬК – 2016**

**ЗМІСТ**

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ……. 5

ВСТУП…….. 6

РОЗДІЛ І. ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦІВ…….……...…… 13

1.1 Способи одержання та властивості вуглецевих матеріалів із сировини рослинного походження……..… 13

1.2 Електрохімічні властивості пористих вуглецевих матеріалів та формування на їх основі електродів суперконденсаторів…… 17

1.3 Формування, будова та моделювання подвійного електричного шару……... 23

1.3.1 Вибір електроліту як одна з складових успішної роботи електрохімічних конденсаторів…….....…… 26

1.3.2 Основні вимоги до конструкційного забезпечення……... 29

1.4 Вуглецеві сорбенти: отримання, класифікація, сфера застосування……..... 31

1.5 Хімізм процесів лужної активації у вуглецевому матеріалі……. 37

Висновки І розділу……... 41

РОЗДІЛ ІІ. МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ…… 42

2.1 Методики одержання активованих вуглецiв із сировини рослинного походження……..….. 42

2.2 Електрохімічні методи досліджень…… 47

2.3 Диференціальний термічний та термогравіметричний аналіз……. 55

2.4 ІЧ-спектроскопія……... 56

2.5 Основні аспекти методу комбінаційного розсіювання світла……. 58

2.6 Дослідження морфології активованих вуглецiв методами малокутового рентгенівського розсіювання та скануючої електронної

мікроскопії……...…… 59

2.7 Аналіз пористої структури та питомої поверхні……... 63

2.8 Методика дослідження сорбційних властивостей вуглецю……. 67

Висновки II розділу…….. 69

РОЗДІЛ III. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦІВ……..…... 70

3.1 Критерії вибору вихідного матеріалу та умов отримання активованих вуглецiв……... 70

3.2 Термогравіметричний аналіз вихідної сировини…….. 71

3.3 Вплив умов карбонізації та хімічної активації на фізико-хімічні зміни у активованому вуглеці……. 74

3.4 Морфологія поверхні вуглецевого матеріалу в залежності від умов його одержання……... 81

3.5 Пориста структура вуглецевих матеріалів. ……... 85

3.6 Вплив хімічного активатора на адсорбційну активність вуглецевих сорбентів…….…… 100

3.7 Функціональні групи на поверхні вуглецю і їх вплив на сорбційні та структурні властивості отриманих матеріалів…….. 115

Висновки III розділу ..……. 120

РОЗДІЛ IV. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТА МЕХАНІЗМІВ ЄМНІСНОГО НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ПВМ/ ЕЛЕКТРОЛІТ……... 122

4.1 Вплив умов та режимів одержання активованого вуглецю на поведінку конденсаторної системи, сформованої на його основі... 122

4.2 Вплив температури карбонізації на ємнісні характеристики ПВМ 132

4.3 Енергоємнісні параметри ЕК на основі хімічно модифікованого вуглецю у неводному електроліті……... 138

4.4 Електрохімічні властивості ПВМ у $K^+$-вмісних водних

електролітах…….. 147

Висновки IV розділу…… 153

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ…….. 154

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…… 156

# ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АВ – активований вуглець

ЕК – електрохімічний конденсатор

ПЕШ – подвійний електричний шар

ПВМ – пористий вуглецевий матеріал

КОН – гідроксид калію

$TEABF_4$/АЦ – тетрафторборат тетраетиламонію в ацетонітрилі

ЕІС – електрохімічна імпедансна спектроскопія

ЕЕС – еквівалентна електрична схема

ДТГ – диференціальний термогравіметричний аналіз

КРС – комбінаційне розсіювання світла

МКРР – малокутове рентгенівське розсіювання

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

МБ – метиленовий блакитний

МО – метил-оранжевий

# ВСТУП

**Актуальність теми.** Активовані пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) завдяки великій питомій площі поверхні та унікальним фізико-хімічним властивостям знаходять широке застосування у різноманітних сферах науки та виробництва, зокрема, в якості каталітичних, електрохімічних та сорбційних матеріалів.

Так, одним із сучасних напрямків у галузі розробки перезаряджуваних джерел електроенергії є дослідження і створення високоефективних електрохімічних конденсаторів (ЕК), що працюють за принципом заряд/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) на поляризованих електродах з великою питомою площею поверхні. Механізм заряд/розряду ПЕШ є оборотним і відтворюваним до сотень тисяч циклів, тривалість яких становить долі секунди. Велика питома потужність, тривалий термін служби, екологічність технології виготовлення й утилізації, простота адаптації відкривають широкі перспективи використання ЕК в якості джерел живлення різноманітних пристроїв електроніки.

Збільшення питомих енергетичних характеристик ЕК можливі як за рахунок розширення області робочих напруг при використанні органічних електролітів, так і за рахунок вдосконалення методик отримання і модифікації вуглецевого матеріалу. Водні електроліти найбільш експлуатовані на сьогоднішній час завдяки ряду своїх позитивних властивостей (висока іонна провідність, низька вартість, нетоксичність) та можливості використання ЕК на їх основі в широкому температурному діапазоні. На відміну від органічних електролітів, при роботі з водними розчинами лугів та кислот немає необхідності створювати специфічні умови для їх виготовлення та використання (контроль точки роси, інертне середовище і т.д.), що значно спрощує роботу та витрати при промисловому виробництві. Однак, електрохімічні комірки на основі органічних електролітів володіють значно вищою граничною напругою (порядку 3 В), в

той час максимальна напруга на комірці у водному розчині не перевищує 1 В. З метою врахування цих та інших факторів у процесах накопичення та збереження енергії необхідно детально вивчити фактори, що впливають на формування ПЕШ на всіх етапах технологічного процесу, починаючи від синтезу вуглецевих матеріалів та закінчуючи формуванням електродів для конденсаторів.

Крім того, широко розвинена пориста структура, велика питома поверхня, достатня хімічна інертність дозволяють вуглецевим матеріалам знайти застосування у очистці питних та стічних вод від технологічних забруднень, ремедіації грунтів, в якості гемо- та ентеросорбентів. З урахуванням широкого застосування та незважаючи на глибоку та довгу історію їх вивчення, вуглецеві матеріали є надзвичайно цікавим об'єктом досліджень, адже різноманіття вихідної сировини, методів активації та хімічної обробки поверхні достатньо велике. Тому встановлення оптимальних параметрів та умов проведення технологічних процесів хімічної активації та температурної обробки рослинної сировини з метою отримання пористих вуглецевих матеріалів з наперед заданими властивостями є актуальним науковим і практичним завдання, на виконання якого спрямована дана робота.

**Зв'язок роботи з науковими програмами,темами.** Дисертаційна робота виконана в наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ "Прикарпатський національний університеті імені Василя Стефаника" в рамках досліджень, пов'язаних із науковою тематикою Міністерства освіти і науки України, а саме: "Наноматеріали в новітніх пристроях генерування і накопичення електричної енергії" (№ 0107U001381); "Фізико-хімічні процеси в псевдоємнісних системах накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю" (№ 0112U001658), а також за підтримки міжнародного проекту: "Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії" CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

**Об’єкт дослідження –** проблематика отримання пористого вуглецевого матеріалу з контрольованими розподілом пор за розмірами, морфологією, станом поверхні для використання в якості електродів електрохімічних конденсаторів та сорбційно активного матеріалу.

**Предмет дослідження** – структура, електрохімічні та сорбційні властивості пористого вуглецевого матеріалу в залежності від умов карбонізації та хімічної активації вихідної рослинної сировини.

**Мета та завдання дослідження** – розробка нових методів отримання пористого вуглецевого матеріалу та встановлення впливу температури карбонізації вихідної сировини рослинного походження й активації гідроксидом калію на структурно-морфологічні, електрохімічні та сорбційні властивості кінцевих продуктів.

Для досягнення вказаної мети ставилися наступні **завдання**:

- синтезувати ПВМ шляхом карбонізації вихідної сировини рослинного походження;
- дослідити вплив температури на вихід, структуру, морфологічні характеристики поверхні ПВМ;
- встановити вплив хімічного активатора на структурно-адсорбційні, поверхневі та електрохімічні властивості ПВМ;
- дослідити електрохімічні властивості синтезованих матеріалів з можливістю їх використання як основного компоненту для електродів симетричних ЕК;
- з’ясувати механізми кінетики електродних процесів в системі ПВМ/ органічний електроліт;
- дослідити електрохімічні властивості ПВМ у $K^+$-вмісних водних електролітах і оцінити вплив даних електролітів на ємність ЕК;
- визначити вплив типу хімічного реагенту на параметри пористої структури та сорбційну активність ПВМ.

**Методи дослідження.** В роботі використано комплекс методів, який включає в себе дериватографічний аналіз, скануючу електронну мікроскопію, адсор-

бційну порометрію, малокутову Х-променеву дифрактометрію, інфрачервону та Раман спектроскопії, вольтамперометрію, хронопотенціометрію, імпедансну спектроскопію, комплекс сорбційних методик.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вперше встановлено закономірності впливу температури карбонізації, наявності активуючих реагентів на структурно-морфологічні, адсорбційні та електрохімічні властивості ПВМ. Зокрема, показано, що одним із оптимальних способів отримання активного вуглецевого електродного матеріалу є карбонізація вихідної сировини рослинного походження в закритому об'ємі при температурі 320-520 ºС з наступною хімічною активацією гідроксидом калію в інтервалі температур 850-920 ºС.

1. Доведено можливість керування розподілом пор за розмірами ПВМ шляхом зміни вмісту КОН в суміші С/КОН у процесі активації. Показано, що хімічна обробка вуглецю КОН дозволяє отримати матеріали з великою питомою поверхнею (~1030-1500 $м^2$/г) та збільшити загальний об'єм пор до 0,78 $см^3$/г.

3. Використано синтезований ПВМ в якості електродного матеріалу ЕК вперше з водним розчином електроліту (КОН) та досягнуто максимальних значень питомої ємності 190 Ф/г при оптимальному співвідношенні КОН/активований вуглець = 1:1. З'ясовано, що збільшення процентного вмісту КОН під час хімічної активації призводить до зменшення питомої ємності ПВМ та збільшення внутрішнього опору ЕК.

4. Доведено, що одним з найважливіших факторів, який визначає ємнісні характеристики досліджуваних ЕК є електропровідність електроліту. Встановлено, що оптимальним є використання 40 % водного розчину солі KI. Показано, що для електрохімічної системи ПВМ/KI відбувається реалізація двох механізмів накопичення енергії: формується ПЕШ іонами $K^+$ на поверхні вуглецю та відбувається псевдоємнісне накопичення іонів $I^-$ на поверхні матеріалу, що забезпечує питому ємність ПВМ в межах 155-175 Ф/г при розрядному струмі 50 мА.

5. Встановлено, що із зростанням температури обробки вуглецевого матеріалу розвиток його пористої структури сповільнюється а, отже, знижуються і сорбційні властивості даних матеріалів. Максимальною адсорбційною активністю по метиленовому блакитному (МБ), метиловому оранжевому (МО) та йоду (Й) володіє матеріал, отриманий карбонізацією вихідної сировини в інтервалі температур 300…400 ºС ($А_{МБ}$= 280-325 мг/г, $А_{МО}$ = 370-380 мг/г, $А_{Й}$ = 860-910 мг/г).

**Практична цінність отриманих результатів** визначається можливістю застосування розроблених методик синтезу для отримання ПВМ з розвиненою мікро- та мезопористою структурою та покращеними фізико-хімічними властивостями. В роботі запропоновані нові матеріали, що можуть використовуватись як ефективні адсорбенти в процесах очищення середовища від чадних газів, стічних вод, питної води, цукрових сиропів, у виробництві тютюнових, лікеро-горілчаних виробів, в золотодобувній сфері. Оптимізація процентного співвідношення між ПВМ та КОН на етапі хімічної активації дозволяє отримати матеріали з наперед заданими структурно-адсорбційними та питомими енергетичними властивостями. Основний акцент у роботі був зроблений на апробацію активованого вуглецю як електродного матеріалу для ЕК. Запропоновані ПВМ, що володіють питомою площею поверхні 1300 – 1500 $м^2/г$ можуть бути використані в якості електродних матеріалів для ЕК. Сформовані макети ЕК на основі отриманих матеріалів за своїми енергетичними параметрами та функціональними характеристиками (190 Ф/г) задовольняють потреби вітчизняного ринку та не поступаються світовим аналогам.

Матеріали дисертації можуть бути використані при викладанні спецкурсів циклу “Прикладне матеріалознавство”, “Електрохімія” для студентів фізичних, хімічних та матеріалознавчих спеціальностей.

**Особистий внесок здобувача.** Внесок дисертанта полягає у плануванні методів дослідження та виборі способів для вирішення поставлених завдань [7, 15, 79, 83, 83, 125, 126, 127, 142, 143, 166, 168, 175]; отриманні вихідних

матеріалів, термічній активації та хімічній обробці ПВМ із сировини рослинного походження [15, 125,143, 166, 126, 84, 127, 142,7, 175]; досліджені сорбційних властивостей вуглецевих матеріалів [15, 166, 142]; проведенні імпедансних досліджень модифікованого ПВМ, підборі еквівалентних електричних схем та інтерпретуванні отриманих результатів [125, 143]; досліджені експлуатаційних характеристик ЕК, сформованих на основі активованого вуглецю [125, 142, 79, 126,127, 7, 175, 168]; участь в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [7, 15, 79, 83, 83, 125, 126, 127, 142, 143, 166, 168, 175]; написанні та оформленні публікацій [7, 15, 79, 83, 83, 125, 126, 127, 142, 143, 166, 168, 175].

**Апробація результатів дисертації.** Представлені в роботі результати доповідалися та обговорювалися на: конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2014” з міжнародною участю (Київ, Україна, 2014), міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2014” (Львів, Україна, 2014), 34-th international conference on “Vacuum microbalance and thermoanalytical techniques” and international conference “Modern problems of surface chemistry (Kyiv, Ukraine, 2014), 2-nd International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2014) (Yaremche-Lviv, Ukraine, 2014), міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2015” (Львів, Україна, 2015), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю “Хімія, фізика та технологія поверхні” (Київ, Україна, 2015), конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2015” (Київ, Україна, 2015), International conference physics and technology of thin films nanosystems ICPTTFN-XV (Bookovel, Ukraine, 2015), науково-технічній конференції “Фізика, електроніка, електротехніка” (ФЕЕ-2015) (Суми, Україна, 2015), 3rd International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015) (Lviv, Ukraine, 2015), на об’єднаних наукових семінарах кафедр “Матеріалознавства і новітніх технологій” та “Фізики і

хімії твердого тіла” ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”.

**Публікації.** Матеріали дисертаційної роботи викладені в 17 наукових публікаціях, у тому числі в 6 статтях у фахових журналах, зокрема, 4 з них опубліковано у фахових журналах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз [83, 125, 166, 175], матеріалах 10 міжнародних конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 173 сторінках, містить 68 рисунки та 14 таблиць. Бібліографічний список містить 175 літературних джерел.

# РОЗДІЛ І.
# ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦІВ

## 1.1 Отримання та властивості вуглецевих матеріалів на основі сировини рослинного походження

Надання вуглецевому матеріалу необхідних електрофізичних та адсорбційних властивостей, зокрема тих, які є визначальними для електрохімічних конденсаторів та практичного застосування їх в якості сорбентів [1], що формуються на його основі, здійснюється як у процесі його отримання, так і шляхом хімічної та термічної обробки вже готового матеріалу [2]. Властивості пористого вуглецевого матеріалу істотно залежать від структури і складу вихідної сировини, тому її вибір в багатьох випадках може виявитись визначальним [3].

Механізм роботи електрохімічних конденсаторів передбачає, що одним з найважливіших його компонентів є активний матеріал для поляризованого електрода. Він повинен бути хімічно стійким до кожної складової частини електрохімічної системи, забезпечуючи умову блокування протікання фарадеївських процесів через міжфазну границю. Крім того, з метою досягнення високого значення відношення ємність/об’єм потрібно прагнути до максимального розвинення активної поверхні, зберігаючи при цьому певний, достатньо високий рівень електропровідності. На жаль, в досліджених випадках ступінь розвинення активної поверхні вуглецевих матеріалів та їхньої електропровідності є оберненими величинами. Тобто, пористість, природа та величина питомої поверхні твердих тіл – основні фактори, що визначають результативність використання їх в якості вуглецевих сорбентів та електродів суперконденсаторів [1]. Останні світові досягнення показують [4], що на сьогодні найбільшу увагу приділяють високопористій електропровідній кераміці, оксидам металів та полімерним матеріалам. Проте

традиційною сировиною для виробництва якісного пористих вуглецевий матеріалів (ПВМ) є деревина твердих порід, відходи промислового виробництва (фруктові кісточки, шкаралупа горіхів), для яких характерний високий вміст вуглецю та природна мікро- та мезопористість [5]. Використовують активований вуглець через унікальне поєднання фізичних і хімічних властивостей, а саме:

1. висока провідність;
2. розвинута питома поверхня;
3. корозійна стійкість;
4. термічна стабільність;
5. контрольована пориста структура;
6. екологічність та доступність у природі;
7. економічна дешевизна.

Формування детальної розвиненої структури карбонізатів здійснюється в результаті їх окиснення при високих температурах карбонізації різноманітними хімічними активаторами. У результаті вигорання частини вуглецю відбувається збільшення існуючих та розвиток нових пор, склеювання кількох дрібних пор в одну, зміна поверхні та об’єму. Найбільш поширений метод отримання ПВМ включає дві стадії: карбонізацію вихідного матеріалу і подальшу його активацію газоподібними реагентами. На стадії карбонізації окремі фрагменти органічної маси твердої сировини переходять в газоподібний стан з утворенням пор в отримуваному вуглецевому матеріалі. Як правило, чим більше летких речовин виділяється з початкового матеріалу в процесі карбонізації, тим вища пористість карбонізованого продукту. Умови проведення процесу карбонізації є важливим чинником, який впливає на формування пористої вуглецевої структури. Зокрема, низькі швидкості нагріву сприяють утворенню мікропористої структури, а при високих швидкостях нагріву підвищується тиск летючих речовин всередині частинок матеріалу, що призводить до зростання кількості макро- і мезопор [5]. Як було зазначено раніше, однією з

найважливіших характеристик вуглецю як електродного матеріалу для суперконденсаторів є його високо розвинена питома поверхня. Процеси, які сприяють розвитку цієї пористості у матеріалі, мають назву активації. Розглянемо два механізми активації карбонізованих матеріалів: хімічну та фізичну [6]. Характерною особливістю вуглецевовмісної сировини є низький рівень пористості, а сама структура матеріалу представлена елементарними кристалітами, які розділені численними щілиноподібними порами. Однак, ці пори заблоковані так званими залишками карбону (смолою). У процесі активації відбувається розкриття заблокованих пор і розвиток пористої структури матеріалу. Хімічну активацію проводять в присутності різноманітних хімічних реагентів, таких як хлористий цинк, ортофосфорната сірчана кислота, гідроксид калію [7]. Фізичну активацію здійснюють методом часткової газифікації вуглецевовмісної сировини водяною парою, киснем чи діоксидом вуглецю [5, 8, 9]. Загалом, хімізм піролітичних процесів на стадії карбонізації достатньо складний. Основне завдання процесу карбонізації – видалення летких компонент, максимальне підвищення питомого вмісту вуглецю й отримання матеріалу з максимально великою питомою поверхнею та пористістю. У роботі [10] доведено, що зі зростанням температури карбонізації до 950 ºС збільшується розмір мікрокристалітів, зменшується міжплощинна відстань, внаслідок чого відбувається ущільнення структури твердих залишків піролізу.

Процеси карбонізації вуглецевовмісної сировини рослинного походження достатньо складні і при майже однаковому хімічному складі кінцеві результати можуть суттєво відрізнятись за структурним та текстурним параметрами. Існують два основні методи формування високопористої поверхні вуглецевих матеріалів: метод фізичної та хімічної активації [11]. Кожен із цих методів має свої переваги та недоліки. Так, при використанні методу хімічної активації утворюється велика кількість газоподібних та рідких залишків, що містять токсичні компоненти. Крім того, продукт, отриманий таким чином, необхідно додатково відмивати від

кислотних та основних залишків, що суттєво впливає на кінцеву собівартість продукту. В той час як метод фізичної активації газоподібними реагентами є більш доцільнішим, екологічним та безпечнішим. Серед великої кількості фізичних каталізаторів вчені надають перевагу $CO_2$ та $H_2O$ [12,13]. Молекули води, володіючи високою полярністю, дипольним моментом та великою швидкістю руху, достатньо легко проникають у мезопори матеріалу, а тому сприяють кращому розвитку мікропор в порівнянні з активацією вуглецевого матеріалу $CO_2$ чи $O_2$ [5,14]. Рівняння, яке описує таку взаємодію [11]:

$$C_n + H_2O - C_{n-1} + CO + H_2 \quad (1)$$

Фізична активація як процес проходить у два етапи. На першому етапі (карбонізації) відбувається формування непористого або малопористого вуглецю шляхом піролізу сировини при температурах 300-900 ºС в атмосфері інертних газів. Активація є другою стадією і включає контактування вуглецю з окислюючими газами при температурах 600-1200 ºС. При активації відбувається видалення розупорядженних ланок вуглецю та розкриття мікропористої структури [14].

Хімічна активація складається з двох етапів: просочування хімічними активаторами та наступне нагрівання в температурному інтервалі 450-900 ºС [11, 13]. Карбонізація та активація проходить одночасно і цей метод дозволяє отримати матеріали з великим питомим об’ємом та широким розподілом пор за розмірами. Трансформація та модифікація сировини здійснюється:

1. Кислотно-основними каталізаторами типу $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $K_2S$, $H_3PO4$[15].
2. Окисно-відновними каталізаторами (карбонати та оксиди лужних металів), які здатні відновлюватись вуглецем та окислюватись киснем [16].

Обидві групи каталізаторів активують перетворення аліфатичних з’єднань, призводять до селективного видалення кисню, водню та інших гетероатомів.

Отриманий таким чином матеріал містить до 90 % вуглецю. При цьому атоми вуглецю утворюють здебільшого $sp^2\pi$ – гібридизацію, утворюючи складний каркас із конденсованих ароматичних шарів. Ступінь графітизації

та аморфності структури отриманого вуглецю залежить від температури термічної та умов хімічної обробки, яка, як правило, є нижчою за 1000 ºС.

Автори роботи [17] зазначають, що мікроструктура істотно залежить від текстури вихідної сировини рослинного походження, тобто від вмісту лігніну та целюлози. Дослідивши гідроліз лігніну, вони висунули гіпотезу, що такий вуглець має більший питомий об'єм пор, ніж вуглець, отриманий із кристалічної целюлози. У роботі [18] про піроліз лігноцелюлозних відходів при високих температурах довели, що високий вміст лігніну впливає на кінцевий вихід отриманого вуглецю. Схожі результати спостерігались і в роботі [19] про карбонізацію кісточок сливи та абрикосу, з яких можна зробити висновки про те, що лігнін – це основне джерело ПВМ, в той час як геміцелюлоза та целюлоза є леткими фракціями. Дослідники [20] зробили припущення, що, оскільки швидкість активації вища, то й вуглець зі значним вмістом целюлози легший в порівнянні з матеріалом із великою кількістю лігніну. Окрім того, такий матеріал володів високими значеннями питомої поверхні та пористості в порівнянні з іншими зразками досліджуваних матеріалів, в яких основний вклад вносила целюлоза.

## 1.2 Електрохімічні властивості пористих вуглецевих матеріалів та формування на їх основі електродів суперконденсаторів з ПЕШ

Останнім часом вуглецеві матеріали знайшли широке застосування у електрохімічній науці та техніці. Такі матеріали використовуються в якості анодів та катодів в хлорному електролізі, електрометалургійних процесах розплаву, в системах водоочистки та водопідготовки [21]. Вуглецеві електроди використовуються в різних типах електрохімічних генераторів, хімічних джерелах живлення. Особливе місце серед таких накопичувачів займають електрохімічні конденсатори з ПЕШ.

Варто зазначити, що існує кілька причин широкого застосування ПВМ у сферах прикладної і експериментальної фізики:

1. високорозвинена електрокаталітична активність і селективність;
2. велика тепло- та електропровідність;
3. можливість отримання дисперсного і компактного за формою активованого вуглецю;
4. хімічна та електрохімічна стійкість;
5. доступність вихідної сировини та відносно низька собівартість вуглецю.

Згідно з авторами [22], електрохімічними конденсаторами є пристрої, в яких протікають квазіоборотні електрохімічні заряд-розрядні процеси та форма гальваностатичних зарядних і розрядних кривих яких близька до лінійної, тобто, близька до форми відповідних залежностей для звичайних електростатичних конденсаторів.

Ці пристрої за своїми параметрами і функціональними можливостями займають проміжне місце між батареями та звичайними “діелектричними” і електролітичними конденсаторами. Іншу свою назву “суперконденсатори” вони отримали завдяки своїй ємності, яка щонайменше на три порядки більша, ніж у звичайних конденсаторів тих самих габаритів. У порівнянні з традиційними акумуляторами вони мають дещо вищу (більше ніж на порядок) питому потужність, але нижчу питому енергію. У порівнянні зі звичайними конденсаторами – більш високу питому енергію при співмірному рівні питомої потужності [23].

На думку авторів [23], причини, чому саме суперконденсатори мають широку перспективу, зображені на рис. 1.1, де вони займають нішу, яку не здатні заповнити звичайні конденсатори, батареї та елементи живлення як за питомою енергією і за питомою потужністю. Як вказано на діаграмі, такі накопичувачі енергії заповнюють проміжок між батареями і звичайними електролітичними конденсаторами та конденсаторами на основі металізованих плівок.

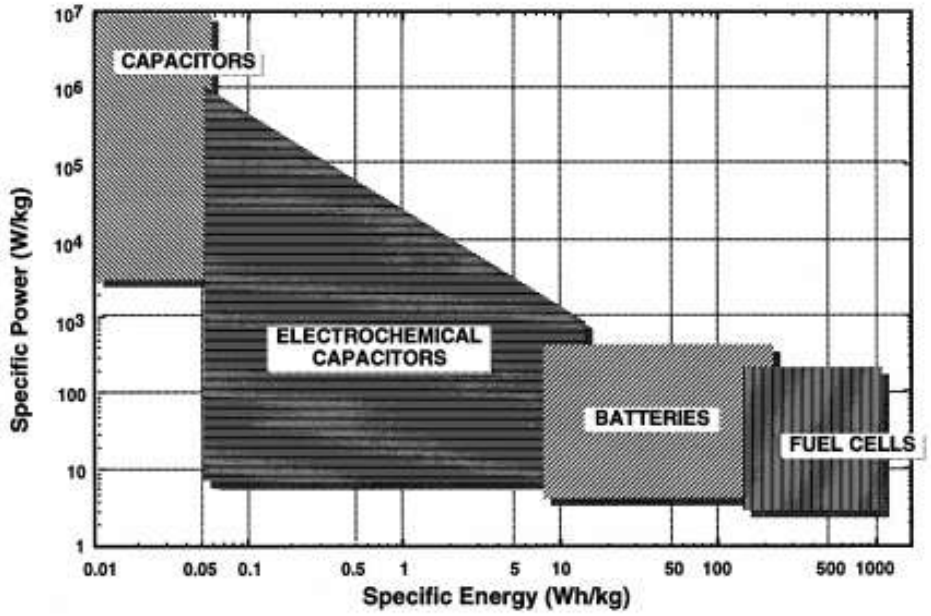



Рис. 1.1. Діапазон питомих енергетичних характеристик для пристроїв генерації і накопичення електричної енергії [23]

Усі сучасні конденсатори можна поділити на чотири основні типи: електролітичні, двошарові, псевдоконденсатори і гібридні конденсатори. Наведена класифікація побудована за принципом виділення основного струмоутворювального процесу. Проте для реальних електродів з високорозвиненою поверхнею, практично завжди спостерігається змішаний механізм заряду.

Ємність псевдоконденсаторів забезпечується псевдоємністю фарадеївських процесів полімерів і оксидів металів, наприклад, псевдоємність процесів гідрогенізації – дегідрогенізації оксидів рутенію [24].

У гібридних електрохімічних суперконденсаторах (ГЕСК) використовується добре поляризований електрод на основі активованого вуглецевого матеріалу і майже неполяризований протиелектрод в електролітних системах. Це дозволяє вдвічі розширити область зміни потенціалу вуглецевого електрода та значення ємності приладу завдяки відсутності в еквівалентній ефектричній схемі другого послідовно включеного неполяризованого електрода, у порівнянні з суперконденсаторами. Ці фактори дозволяють

збільшити питому енергію ГЕСК в 2-5 разів у порівнянні із симетричною конструкцією [25], [26].

Розглянемо принцип роботи двошарового конденсатора, що працює за рахунок заряд/розряду подвійного електричного шару.

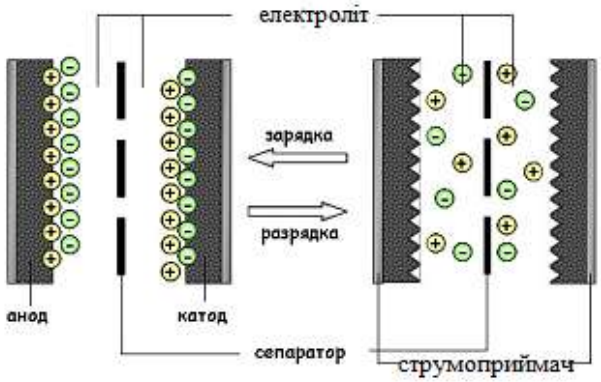



Рис. 1.2. Представлення суперконденсатора з ПЕШ в зарядженому та розрядженому стані [27]

Незалежно від механізму збереження електричного заряду, найчастіше трапляються симетричні конденсатори (рис.1.2), в яких електроди виготовлені з одного і того ж матеріалу, розділені шаром пористого сепаратора та поміщені у електроліт. Електроди таких конденсаторів складаються із алюмінієвої, нікелевої чи нержавіючої сітки, на яку нанесений шар ПВМ. Для забезпечення міцності, цілісності електродного матеріалу та запобігання адгезії від струмоприймача використовують зв’язуючі добавки, найчастіше ацитиленову сажу.

У зарядженому стані окремий електрод в електроліті є конденсатором, а загальна комірка може розглядатися як два послідовно з’єднані конденсатори. Загальна ємність такої комірки обчислюється з рівності:

$$\frac{1}{C}=\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_2} \qquad (1.2)$$

де $C_1$ і $C_2$–ємність першого та другого електродів, відповідно.

Із вищесказаного випливає, що не будь-який ПЕШ може бути використаний для побудови ЕК, оскільки необхідно створити умови, які забезпечували б надійне просторове розмежування зарядів при наявності поляризації об’ємного заряду. Такі умови носять назву “ідеальної”

поляризовуваності, а відповідні електроди в заданих електролітних системах і певних границях потенціалів – поляризовуваними. Їхня природа така, що при поляризації електрода на ньому не відбуваються фарадеєвські процеси, пов'язані з масопереносом через границю розділу фаз, яка є повністю заблокованою для них. Тому такі електроди ще називають блокуючими. У цих умовах контактні фази не будуть обмінюватися зарядом, а вся енергія зовнішнього електрикного поля буде затрачатися на заряджання ПЕШ. Тоді, в гальваностатичному режимі в межах потенціалів "ідеальної" поляризовуваності ми отримаємо лінійну залежність напруги від тривалості процесу поляризації, із якої визначається ємність ПЕШ:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta U}, \qquad (1.3)$$

де $\Delta q$ – заряд, $\Delta U$ – зміна різниці потенціалів при накопиченні заряду $\Delta q$.

Міжфазна межа на блокуючих електродах є "закритою" в обох напрямках. Фізична природа цього полягає в тому, що процес формування ПЕШ не зумовлений переходом заряду через саму межу, а викликаний специфічною адсорбцією, поверхневими явищами тощо [28]. Таким чином, ПЕШ на блокуючих електродах представляє собою своєрідний молекулярний конденсатор, заряди на "обкладках" якого мають походження, пов'язане з перерозподілом електронів або точкових дефектів у твердому тілі та іонів в електроліті. Вважаючи його аналогом плоского конденсатора з (1.3) отримуємо:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d}, \qquad (1.4)$$

де $\varepsilon$ – діелектрична проникливість шару Гельмгольца, за яку часто приймають діелектричну проникливість електроліту. Оскільки $d$ – величина мала (порядку міжатомних відстаней), то забезпечується дуже висока ємність одиниці поверхні, яка може приймати значення $20 - 50$ мкФ/см$^2$ [29], що значно перевищує відповідну величину у традиційних конденсаторах, де діелектрик має товщину 5-7 сотень міжатомних відстаней.

Ємність подвійного електричного шару $C_{ПЕШ}$ для окремого електрода обчислюється згідно з формулою:

$$C_{ПЕШ} = \frac{\varepsilon S}{4\pi d} \quad (1.5)$$

де $\varepsilon$ – діелектрична стала області ПЕШ, S – площа поверхні електрода і $d$ – товщина ПЕШ.

Питома енергія електрохімічного конденсатора з ПЕШ на межі розділу електрод-електроліт визначається за формулою:

$$E = \frac{1}{2} C U^2, \quad (1.6)$$

де U – робоча напруга.

Електрохімічний процес в ЕК можна представити так:

*додатній електрод*

$$E_s + A^- \leftrightarrow E_s^+ // A^- + e^-, \quad (1.7)$$

*від'ємний електрод*

$$E_s + K^+ + e^- \leftrightarrow E_s^- // K^+, \quad (1.8)$$

*сумарна реакція*

$$E_s + E_s + K^+ + A^- \leftrightarrow E_s^- // K^+ + E_s^+ // A^-, \quad (1.9)$$

де $E_S$ – поверхня електрода; // – ПЕШ, де заряд акумулюється на обох його сторонах; $K^+$ і $A^-$ – катіони й аніони електроліту [30].

Під час заряду електрони переносяться від додатного електрода до від'ємного через зовнішнє джерело струму. Іони з об'єму електроліту рухаються до електродів. Під час розрядки електрони переміщаються від від'ємного електрода до додатного через зовнішній опір, іони повертаються з поверхні в об'єм електроліту. Під час зарядки і розрядки змінюється густина заряду на межі розділу та концентрація електроліту.

## 1.3 Формування, будова та моделювання подвійного електричного шару

Межа розділу твердих, рідких і газоподібних фаз з відповідним розподілом заряду на цій межі – цікава область електрохімічних досліджень. Відповідно до [31], це пов’язано з тим, що на межі розділу протікають процеси, які значною мірою визначають характеристики фізико-хімічної системи, що складається з декількох різнорідних фаз. На поверхні розділу фаз, тобто в граничному шарі, зазвичай проявляються нелінійні ефекти електричного поля, різкі зміни концентрації і швидкості переносу речовини, явища адсорбції і розподілу зарядів з утворенням ПЕШ. У ньому також відбувається елементарний акт переносу електрона через межу фаз при електрохімічній реакції.

Літературні джерела [32, 33, 34] дають підставу стверджувати, що межа розділу фаз, як правило, реагує на зовнішні фізико-хімічні впливи: механічні, теплові, коливання електричного поля, зміни хімічного складу фаз і хімічного потенціалу. Між явищами, що протікають на міжфазній межі, і зовнішнім впливом можна побачити ряд функціональних залежностей, які використовуються для індикації та вимірювання інтенсивності цих зовнішніх взаємодій.

В електрохімії під ПЕШ розуміють просторовий розподіл електричних зарядів на межі фаз, що призводить до виникнення різниці електростатичних потенціалів між фазами [35, 36]. Взаємодіючі фази, що відрізняються за хімічною природою й агрегатним станом, можуть обмінюватися між собою електричними зарядами і речовиною в іонній чи молекулярній формах, тобто відбувається вирівнювання хімічних потенціалів до встановлення рівноважного стану. Цей процес супроводжується накопиченням зарядів протилежного знаку за рахунок різної природи в приконтактних областях кожної фази. Поблизу поверхні розділу фаз часто спостерігається адсорбція, яка характеризується змінами кожної з компонент залежно від відстані до

міжфазної межі. В одиничних випадках на самій границі розділу фаз може утворюватись мономолекулярний шар речовини, що міститься в одній із фаз [32]. Іншим явищем, що виникає на межі розділу фаз, є розподіл заряду по обидва боки межі, яке викликає появу різниці потенціалів між двома фазами. Такий розподіл зарядів може бути причиною переносу зарядів через межу розділу, виникненням нееквівалентної адсорбції іонів, адсорбції і переорієнтації дипольних молекул і т.д.

Як зазначалось вище, ПЕШ – це результат розподілу зарядів на межі фаз, який утворюється між двома фазами різної фізичної природи: метал – розчин електроліту; твердий діелектрик – рідкий діелектрик (скло – вода; повітря – вода та ін.); метал – твердий електроліт. Згідно з [33], найбільш чітко проявляється ПЕШ, що виникає на поверхні металічних електродів, занурених в розчин електроліту. Розподіл зарядів в ПЕШ може бути викликаний різними причинами (рис. 1.3) [37]: а) переходом іонів з електрода в розчин (чи навпаки) – іонний ПЕШ; б) специфічна адсорбція на поверхні електрода іонів одного знаку – адсорбційний ПЕШ; в) заряд ПЕШ протилежного знаку створений іонами, які знаходяться в розчині; г) орієнтацією полярних молекул поблизу поверхні електрода, у результаті чого всі молекули розташовуються одним кінцем до електрода – орієнтаційний ПЕШ. Як правило, різні види ПЕШ реалізуються одночасно. В усіх випадках ПЕШ загалом електрично нейтральний.

Структура ПЕШ значною мірою впливає на електрохімію явищ на поверхні електрода, зокрема, на швидкість електрохімічних процесів, величину поверхневого натягу металів, електрокінетичні явища, стійкість колоїдних систем. Тому для дослідження структури ПЕШ широко застосовуються різні методи, зокрема: вимірювання ємності зовнішнім струмом, адсорбційні вимірювання [38, 39].

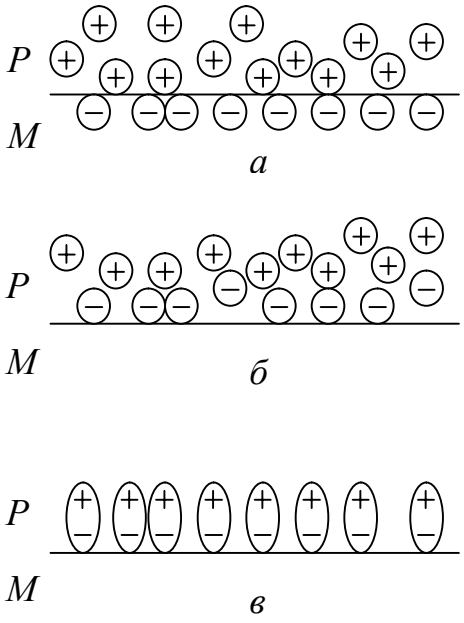



Рис. 1.3. Схема будови подвійного електричного шару: *а* – іонного,*б* – адсорбційного,*в* – орієнтаційного

Основою уявлень про питому ємність є теорії подвійного шару Гельмгольца, Штерна, Гуї-Чапмена, Грема та ін. [40]. Модель ПЕШ Гельмгольца ґрунтується на припущенні, що позитивні і негативні заряди розміщуються в жорсткому фіксованому стані по обидва боки границі, тобто на поверхні електрода формується іонний моношар. Ця модель чітко визначає подвійний шар і відкидає всі взаємодії, що відбуваються в розчині [41]. Ця модель наближена до класичної моделі плоскопаралельного конденсатора, де одна пластина – це поверхня контакту метал/розчин, а інша формується іонами протилежного знаку з розчину і проходить через центр цих іонів. Проте ця модель нехтувала взаємодіями, які наявні в електроліті на відстані більшій за товщину першого адсорбційного шару і не враховувала залежність властивостей ПЕШ від концентрації електроліту.

На початку ХХ ст. Гуї і Чепмен незалежно один від одного удосконалили модель Гельмгольца. В моделі Гуї-Чепмена було враховано прикладений потенціал і концентрацію електроліту. Обидва ці фактори впливали на ємність подвійного шару. Таким чином, ПЕШ не був компактним, як в моделі Гельмгольца, внаслідок змінної товщини, а іони, що розглядались як

точкові заряди могли вільно рухатись. Модель Гуї-Чепмена розглядає заряд, що знаходиться в дифузійному шарі, а відповідна ємність ПЕШ описується рівнянням:

$$C_G = \frac{\varepsilon k}{4\pi} \cdot \cosh \frac{z}{2}, \qquad (1.10)$$

де $z$ – валентність іонів; $k$ – величина, обернена довжині Дебая-Хенкеля.

Надалі, німецький фізик Отто Штерн доповнив модель Гуї-Чепмена, включивши компактний шар іонів, подібно відправної моделі Гельмгольца. Згідно з моделлю Штерна в ємність подвійного шару вносять вклад компактний шар іонів біля електрода і дифузний шар, що простягається вглиб розчину [42]. Грехем запропонував модель, яка складалась із трьох областей: внутрішня площина Гельмгольца, зовнішня площина Гельмгольца і дифузійний шар. Різниця між цією моделлю і моделлю Штерна полягає в існуванні специфічної адсорбції. Специфічно адсорбований іон втрачає свою сольватованість, наближаючись ближче до поверхні електрода. Крім того, за рахунок того ж заряду, що і у електрода, виникає більш сильний зв’язок. Сучасні моделі ПЕШ беруть до уваги фізичну природу приповерхневої області. В дипольних розчинниках (наприклад, вода) повинна існувати взаємодія між електродом і диполями. Це підтверджується тим, що концентрація розчинника є завжди набагато вищою, ніж концентрація розчиненої речовини. Модель Бокріса, Деванатана і Мюллера аналізує цей випадок і показує перевагу молекул розчинника біля границі [43].

### 1.3.1 Вибір електроліту як одна з складових успішної роботи електрохімічних конденсаторів

При формуванні електрохімічних конденсаторів з ПЕШ потрібно брати до уваги природу електроліту. За типом електроліту всі конденсаторні системи діляться надва види: системи з водним електролітом і безводні

системи. В табл. 1.1 представлено основні характеристики ЕКз органічним і водним розчинником.

При виготовленні конденсаторів в основному використовують органічні електроліти. Суперконденсатори з органічним електролітом мають перевагу більш високої робочої напруги (< 3 В), що дає змогу заряджати і розряджати такі конденсатори до вищих напруг. Також органічний розчинник може використовуватися у більш широкому інтервалі температур та володіє високою корозійною стійкістю. Основними недоліками органічних електролітів є їхній високий питомий опір порівняно з водними електролітами, опір яких в 20, а то й у 50 разів менший; необхідність ретельної ізоляції від зовнішніх впливів. Відповідно, ціна виробництва таких пристроїв є високою. Ще одним недоліком органічних електролітів є розмір їхніх іонів [44]. Так, для іонів більшого діаметру доступний менший об'єм пор ПВМ як наслідок зменшення питомої ємності. Тому питома ємність більшості ЕК на основі органічного електроліту переважно удвічі менша, ніж для того самого матеріалу у водному розчині.

*Таблиця 1.1*

**Характеристики неводного і водного електролітів для ЕК.**

| **Електроліт** | **Позитивні властивості** | **Негативні властивості** |
|---|---|---|
| Органічний електроліт | Висока робоча напруга, компактність, висока густина енергії; метал може вико ристовуватися в конструкції комірки; широкий діапазон робочих температур | Високий внутрішній опір; потрібна герметична ізоляція, для запобігання поглинання вологи; дорога собівартість виробництва. |
| Водний електроліт | Низький електричний опір; висока рухливість іонів; велика діелектрична стала; стійкість до зовнішніх умов; не горить; низька собівартість виробництва одиниці продукції. | Низька напруга розпаду 1.23 В; обмежена область температур. |

В якості органічного електроліту для ЕК можуть використовуватися солі перхлоратів, тетрафторборатів, гексафторфосфатів і т. п. елементів I, II підгруп Періодичної системи в органічних розчинниках, таких як пропіленкарбонат, тетрагідрофуран, γ-бутиролактон, ацетонітрил та інші. Часто для підвищення провідності добавляють розчинники з низькою в'язкістю (наприклад, диметоксиетан) в певних співвідношеннях. Останні дослідження [45] показали, що з погляду симетризації анодно-катодних процесів, блокування можливого впровадження високоактивних лужних катіонів в структуру електродів і розмиття структури ПЕШ, більш перспективними є солі з якомога більшими катіонно-аніонними частинами (наприклад, тетраетиламоній гексафторфосфат чи тетраетиламоній тетрафторборат) [46,47, 48].

Конденсаторні системи на основі водного електроліту мають більшу рухливість іонів і високу діелектричну сталу, що забезпечує дуже малий внутрішній опір. Крім того, такий електроліт безпечний за умов технологічної безпеки і стійкий до умов навколишнього середовища. Ціна виготовлення такої комірки є відносно низькою, а сам технологічний процес є достатньо простим. Проте такі електроліти володіють невисокою напругою розрядки (близько 1 В) і обмеженістю робочої температури, що залежить від властивостей води. При виробництві таких суперконденсаторів у конструкції потрібно уникати металу, оскільки водним розчинникам характерна корозійна активність.

Для виготовлення ЕК використовують також тверді полімерні електроліти. Вони характеризуються такими перевагами [49]: відсутністю струмів втрат, можливістю тонкошарового використання. Однак тверді електроліти важко проникають в пори, і тому електрод працює не повністю. Органічні тверді електроліти мають низьку електропровідність. Авторами [49] проводились електрохімічні дослідження ЕК, де в якості електродного матеріалу був використаний ПВМ, а розчинником служив поліетиленоксид з добавками поліметилметакрилату і солей тетралкиламонію .Ємність досліджуваного зразка становила 20 Ф/г при струмі розряду 0,5 мА/г.

Під час формування електродів ЕК на основі водного електроліту [22] використовують водні розчини речовин, іони яких володіють порівняно високою рухливістю. До таких речовин належать водні розчини КОН та $H_2SO_4$. Враховуючи розмір гідратованих іонів $K^+$ та $SO_4^{2-}$, які складають 5,3 Å та 5,4 Å відповідно, в [22] теоретично доведено, що ємність ПЕШ для КОН складає 25 мкФ/см$^2$, а для $H_2SO_4$ – 19 мкФ/см$^2$.Однак це лише теоретичний максимум, який на практиці ніколи не досяжний. Ємність ПЕШ зазвичай залежить від питомої площі поверхні вуглецевого матеріалу, використаного при його виробництві. Теоретично більша площа поверхні активованого вугілля дозволяє очікувати збільшення питомої ємності. Проте залежність питомої ємності від питомої площі має складний, нелінійний, характер. Інколи деякі активовані вуглецеві матеріали з меншою питомою поверхнею віддають більшу питому ємність. Так, наприклад, в [50] показано, що для вуглецевих матеріалів з питомою поверхнею 3300 м$^2$/г при використанні в якості електроліту КОН досягається ємність до 350 Ф/г. Це пояснюється тим, що частина пористої поверхні не доступна для іонів електроліту, розміри яких великі порівняно з мікропорами матеріалу, внаслідок чого ці пори фактично виключені із механізму накопичення енергії.

### 1.3.2 Основні вимоги до конструкційного забезпечення

Експлуатаційні характеристики конденсаторів з подвійним електричним шаром залежать не тільки від вибору активних речовин, але й визначаються конструкцією пристрою. Так, наприклад, мінімізація перехідних опорів, блокування каналів для струмів втрат, зменшення послідовного еквівалентного опору в багатьох випадках досягається конструкційними вирішеннями.

1. Корпус повинен бути герметичним для попередження витікання електроліту і потрапляння вологи всередину пристрою чи контакту з навколишньою атмосферою, які призводять до значного погіршення

характеристик. Матеріалом корпусу можуть служити відповідні метали або пластичні маси, що задовольняють певним вимогам міцності.

2. Збираючі електроди (колектори струму) є провідниками електронів і ізоляторами щодо іонів. Природа матеріалу, з якого вони виготовлені, повинна забезпечувати хімічну й електрохімічну стійкості у використовуваних електролітних системах. В останньому ракурсі ідеальним матеріалом є платина, однак з огляду на ціну використання її малодоцільне. Тому вибір матеріалу колектора проводять, виходячи з виду його потенціодинамічних кривих. У водних розчинів лугів найкраще “поводить” себе нікель, титан та деякі види нержавіючої сталі. Для високопотужних кіл перевага надається нікелю через його високу електропровідність. У кислотних середовищах колектори струму можуть бути виготовлені з Ti, Pb, Sn. Для конденсаторів з рідинним органічним електролітом збираючі електроди можуть виготовлятися з титану та алюмінію. Слід мати на увазі, що кожен вид матеріалу буде забезпечувати різне значення діапазону робочих напруг у відповідності до областей їх “ідеальної” поляризовуваності. У низці робіт [51, 52] встановлено, що доброго результату можна досягти, покривши матеріал корпусу різними речовинами. При цьому не тільки забезпечується потрібне значення саморозряду, але й суттєво покращується надійність. Якщо можливо, поверхню колектора струму бажано збільшувати механічною обробкою або хімічним травленням. Перфорування дозволяє ефективно збирати заряд як з поверхні, так і об’єму електродної маси, зменшуючи таким чином внутрішній опір.

3. Сепаратор виготовляється із пористого матеріалу, який функціонує в ролі ізолятора для електронів, водночас безперешкодно пропускаючи іони електроліту. Пори сепаратора повинні бути достатньо малими, щоб попередити можливість контакту частинок протилежних електродних мас. Його гідрофільність повинна бути вищою за гідрофільність електродної структури, щоб надати сепаратору функції “резервуару” електроліту і постійність послідовного еквівалентного опору протягом всього терміну

служби. Товщина сепаратора вибирається мінімальною з наданням переваги кількашаровій її структурі при заданій величині. Такими властивостями володіють, зокрема, скловата, неткані поліпропілен, поліетилен, деякі азбестові волокнисті матеріали. Сепараторами також можуть слугувати непористі іонопровідні структури – іонообміні мембрани, які гарантують дуже низькі значення струмів втрат, але за внутрішнім опором вони ще не зовсім оптимізовані.

4. Крім дискового типу, іоністори можна виготовляти і на засадах рулонних конструкцій. В останніх до вищеназваних вимог додається ще одна специфічна, що зумовлена можливою появою помітного впливу індуктивності, яка може повністю блокувати здатність забезпечувати короткоімпульсні розряди великої потужності. У цьому випадку електроди розташовують несиметрично відносно їх середньої горизонтальної лінії і проводять суцільну металізацію основ рулонних витків.

Таким чином, при формуванні ЕК необхідно врахувати як властивості окремо взятих матеріалів і компонентів, з яких формується конденсатор, так і сумісність їх в електрохімічній системі.

## 1.4 Вуглецеві сорбенти: отримання, класифікація, сфера застосування

Сорбенти – високодисперсні природні чи штучні матеріали з великою питомою поверхнею, на якій протікає адсорбція речовин при взаємодії з нею газів та рідин [53].Адсорбційні властивості таких матеріалів залежать від хімічного складу, фізичного стану поверхні, характеру пористості.

Усю область сорбентів поділяють на три великі групи в залежності від їхнього хімічного складу: вуглецеві, мінеральні та полімерні[53].

*Таблиця 1.2*

**Класифікація промислових сорбентів**

**СОРБЕНТИ**

| **Вуглецеві** | **Мінеральні** | **Полімерні** |
|---|---|---|
| Півкокси | Силікагелі | |
| Активовані вуглеці | Алюмогелі(активний оксид алюмінію) | Полімерні Іонообмінні смоли(іоніти) |
| Сажа | Цеоліти( природні та синтетичні) | |
| Вуглецево-молекулярні сита | Глина | |
| Вуглецеві волокна і тканини | | |

Вуглецевими сорбентами називаються вуглецевовмісні матеріали, отримані з природної сировини чи полімерів, які характеризуються пористою структурою та високою поглинальною здатністю. Серед великого різноманіття провідне місце серед сорбційних матеріалів займають активовані вуглеці. Найчастіше використовувані в якості адсорбентів вуглецево-графітові матеріали, до яких належать ПВМ, є достатньо складними за внутрішьою будовою. Вони складаються з $sp^2$-гібридизованих атомів вуглецю, які завдяки певній впорядкованості у просторі формують протяжні сітки та мікрокристаліти.

Характерною ознакою всіх пористих вуглецевих матеріалів є високорозвинена поверхня, завдяки якій вони набувають унікальних властивостей. Структура пор та порожнин в активованих вуглецях істотно впливає на такі властивості вуглецевих матеріалів як адсорбційна здатність, дифузійна проникність, фільтруючі якості, тепло- та електропровідність. Загалом властивості ПВМ залежать від стану вихідної сировини та умов отримання пористих матеріалів.

Наймасштабніше застосування у промисловості отримали вуглецеві сорбенти рослинного походження. В якості сировини використовують деревину різних порід, кісточки фруктових дерев, торф і торф’яний кокс, буре та кам’яне вугілля, кокс та коксові продукти. Зі шкаралупи лісового

горіха та оливкових кісточок, отриманих при виробництві оливкової олії в країнах Середземноморського басейну, можна отримати якісний вуглецевий сорбент з питомою поверхнею до 1500 $м^2/г$ [54]. Активовані вуглеці – важливі та широко використовувані вуглецеві матеріали – поглиначі вихлопних газів, парів та розчинних речовин. Вони належать до групи графітових твердих тіл і є різновидом мікрокристалічного вуглецю, що має трубчасту структуру. Такі матеріали відзначаються високими значеннями питомої площі поверхні (600-2000 $м^2/г$) та широким розподілом пор за розмірами, основний вклад в який вносять мікропори, що характеризуються трубчастою структурою.

Найбільша кількість активованого вуглецю (АВ) випускається у Сполучених Штатах Америки, Японії, Китаї та Нідерландах а загальне виробництво становить близько 500 тисяч тонн в рік [53]. Основні сфери застосування ПВМ показано у табл. 1.3.

*Таблиця 1.3*

**Сфери промислового застосування вуглецевих матеріалів**

| **Номер** | **Області використання** | **Частка від загального об'єму виробництва** |
|---|---|---|
| 1 | Очищення питних та стічних вод | 34 |
| 2 | Очищення газових викидів | 26 |
| 3 | Харчова промисловість (виробництво цукру, крохмалю та патоки) | 22 |
| 4 | Хімічна промисловість та фармацевтика (виробництво синтетичних каучуків і каталізаторів) | 18 |

Через різноманіття сорбційних процесів вуглецеві матеріали класифікують за кількома критеріями. За формою частинокактивовані вуглеці поділяються на [53]:

1) гранульовані (циліндричні чи сферичні). Ці матеріали знайшли своє застосування в установках зі стаціонарним шаром для очистки газових та рідинних потоків та їхнього розділу.

2) дроблені. Такі вуглеці мають здебільшого зернисту несиметричну форму і є універсальними для всіх типів адсорбційного процесу (стаціонарний, рухомий чи псевдорухомий шар адсорбенту).

3) порошкові – дрібні частинки розміром менше 100 мкм, що застосовуються для очищення речовин.

За характерною структурою пор розрізняють такі види ПВМ:

1. Газові – призначені для вилову сумішей у газових потоках, концентрація яких невелика. Такі вуглеці повинні володіти великим об’ємом мікропор (не менше 0,3-0,5 $см^3/г$) та достатньою кількістю транспортних пор, які забезпечуватимуть дифузію всередину адсорбента.

2. Рекуперaційні. Основне завдання – вловлювання пари органічних розчинників з наступною десорбцією. Для мінімізації технологічних процесів загальний об’єм макро- та мезопор для такого рекуперaційного вуглецю має бути співмірним з об’ємом мікропор.

3. Освітлюючі, які внаслідок того, що використовуються для вбирання сполук із рідкого середовища, повинні володіти розвиненою мезопористою структурою та містити не більше 10 мас.відсотків золи.

4. Сорбенти, що використовуються для знезараження ґрунтів, забруднених пестицидами, видалення із ґрунту важких металів та радіонуклідів. Характерною особливістю таких матеріалів є розвинена транспортна пористість та об’єм пор 0,2-0,3 $см^3/г$.

5. Медичні – для детоксикації організму людини шляхом поглинання шкідливих речовин із шлунково-кишкового тракту, крові, плазми та лімфи. Такі вуглеці мають володіти великими питомими об’ємами (не менше 0,4-0,5 $см^3/г$) і об’ємами транспортних пор(0,4 $см^3/г$ і більше), а також бути механічно міцними.

6. АВ, синтезовані для виготовлення каталізаторів, осушувачів і хімічних поглиначів; використовуються в якості основи та характеризуються розвиненою макро- та мезопористою структурою.

При виборі вуглецевовмісної сировини керуються насамперед [53]: а) вмістом вуглецю та мінеральних сполук; б) фізичною міцністю матеріалу; в) доступністю; г) екологічною чистотою; д) безпекою виробництва, транспортування та зберігання та ін.

Окрім цього, існує ще кілька класифікацій АВ. За типом вихідної вуглецевої сировини: кам’яно вугільні, торф’яні, кісточкові, деревні, полімерні [55]. Відповідно до способу активації: отримані парогазовою активацією, хімічною активацією та змішаним типом активації. По шкалі міцності АВ бувають:низько міцні та високоміцні. За насипною густиною: АВ з низькою густиною(< 300г/л); з нормальною густиною(300-500 г/л); і з високою густиною(> 500 г/л).Вуглецеві матеріализа способом формування діляться на: екструзійні, брикетні, рідинно-формуючі.

Однією з найактуальніших екологічних проблем на сьогодні є очистка стічних вод від іонів важких металів, які потрапляють у воду і рунти разом з відходами промислових підприємств. Особливо небезпечними є ртуть (Hg)та кадмій (Cd) оскільки вони практично не виводяться з біологічних об’єктів. Важкими забруднювачами є також мідь, свинець, нікель та цинк, тому що, потрапляючи в каналізаційну систему, порушують роботу очисних споруд та серйозно забруднюють водойми [56].

Традиційними методами видалення іонів шкідливих металів є реагентна обробка, іонний обмін [57] та мембранні методи [58]. Проте найбільш простими, дешевими і ефективними методами є сорбційні методи очищення [59]. В якості сорбентів використовуються ПВМ, отримані з різноманітної сировини рослинного походження, наприклад, фруктові кісточки [60], шкаралупа, лушпиння [61,62], деревина твердих порід [63].

Поряд з очищенням стічних та промислових вод від важких металів, фенолу та бензолу ПВМ можуть бути використані для добування

благородних металів, таких як золото, срібло та платина. Хімічна природа самих активованих вуглеців визначає ступінь отримання та концентрації рідкісних металів із розчинів [63, 64]. Якщо отримати матеріали із ідеально чистою вуглецевою поверхнею, то сорбція комплексних іонів золота за рахунок взаємодії цих іонів з центральним атомом комплексного іона є достатньо глибокою та максимально ефективною. Поступове заповнення поверхні вуглецю хемосорбованим киснем призводить до зниження ефективної концентрації електронів і зменшення іонів золота. Зазначено [65], що порівняно з вуглецевими сорбентами іонні смоли сорбують за рахунок аніонного обміну та залежать від загальної концентрації іонів в розчині. Автори [66] стверджують, що головною причиною високих сорбційних властивостей ПВМ є розвинена система поверхневих комплексів.

При вивченні сорбційної здатності ПВМ до благородних металів з'ясовано що, дана характеристика практично не залежить від структури матеріалу а пов'язана із специфічними процесами, що протікають в подвійному електричному шарі (ПЕШ) вуглецю [67]. Таку взаємодію можна розглядати як утворення поверхневого комплексу донорно-акцепторного типу, в якому *p*-електрони графітоподібної сітки кристалітів вуглецю зміщені на вакантні позиції іонів металу.

Для отримання вуглецевих сорбентів використовують також кам'яне вугілля низького гатунку, яке погано піддається коксуванню і характеризуться високим вмістом летючих речовин. Для цього таке вугілля подрібнюють і промивають розчинами кислот ($HCl$,$H_2SO_4$,$H_3PO_4$), оскільки кислотна обробка сприяє зменшенню кількості летючих речовин при карбонізації і дозволяє отримати міцні гранули вуглецевого сорбента [68].

Сорбенти, отримані із кам'яного чи бурого вугілля, дуже часто використовуються і при зборі нафтових плям, які утворюються на воді чи потрапляють у ґрунт. Найпростіший технологічний метод отримання порошкоподібних адсорбентів поданий у [54].

Для покращення поглинальних здатностей вуглецю використовуються різні способи обробки вихідного матеріалу рослинного походження – механічні, фізичні, хімічні та фізико-хімічні методи, включаючи термічну активацію сировини [69, 70].

Об’єми та сфери застосування активованого вуглецю неухильно зростають, а попит поступово перевершує пропозицію світового ринку. Оскільки більшість промислових сортів активованих вуглецїв отримується із вичерпних корисних копалин, то отримання матеріалів з екологічно чистої, доступної сировини має основоположне значення. Попит на АВ зростає передусім через його користь як вуглецевого матеріалу у боротьбі з різного роду забрудненнями, а також можливістю поглинати і накопичувати дорогоцінні матеріали. Як наслідок, вартість ПВМ зростає в залежності від їхнього застосування. Тому самі адсорбційні матеріали мають володіти низкою властивостей: низька собівартість, легкодоступність, високий вміст вуглецю та низький рівень золи.

## 1.5 Хімізм процесів лужної активації пористих вуглецевих матеріалів

Хімічна активація – нагрівання (<1000 ºС) матеріалу в присутності хімічного реагенту. Найчастіше така модифікація здійснюється гідроксидами лужних металів (МОН, де М – лужний метал) і є ефективним процесом отримання вуглецевих сорбентів з розвиненою пористою структурою [71]. Такі вуглеці характеризуються великими значеннями питомої площі (більш як 4000 $м^2/г$), загальним об’ємом пор (≤1,7 $см^3/г$) та значним об’ємом мікропор (≤1,45 $см^3/г$) [72].

Слід зазначити, що властивості вуглецевих сорбентів залежать не тільки від природи матеріалу але і від умов активації. За оптимальних умов (температура активації 700-900 ºС, час хімічної витримки 30-180 хвилин в присутності КОН чи NaOH) вплив такого чинника мінімальний. Але

характеристики сорбентів залежать від співвідношення МОН/прекурсор і особливостей самого лугу.

Загалом сорбційні властивості вуглецю визначаються сукупністю термічних реакцій гідроксиду калію з органічною речовиною вихідної сировини. Вивченню таких реакцій взаємодії останнім часом приділяється особлива увага, оскільки, контролюючи їх, можна отримати адсорбенти з наперед заданими властивостями пористої структури [71, 73].

Існує два механізми обробки вуглецевовмісної сировини хімічним активатором: фізичне змішування та просочування вихідного матеріалу. Автори [74] констатують, що просочування є більш ефетивним методом хімічного впливу. Однак у праці [75] доказано, що саме фізичне змішування дозволяє отримати більш розвинену, пористу поверхню.

Процес хімічної активації можна поділити на чотири основних етапи:

1. Просочування (імпрегнування) чи змішування вихідної сировини з МОН при різних співвідношеннях МОН/прекурсор (г/г);

2. Нагрівання при температурах 700-900 ºС і швидкості нагріву 5-10 ºС/хв;

3. Ізотермічна витримка(30-300 хв) при температурі активації суміші;

4. Охолодження твердих продуктів піролізу, відмивання вуглецю від лугу та висушування при температруах 90-110 ºС до постійної маси [22, 72, 76].

5. Як пористий матеріал вуглецевий сорбент формується після закінчення третього етапу та є результатом процесів і реакцій, що протікають при кімнатній температурі (перший етап), поступовому зростанню температури (другий етап) та ізотермічному нагріванню (третій етап).

Автори [71, 77] припустили існування таких типів взаємодій при модифікації вуглецю гідроксидами лужних металів:

**1.** Іонний обмін. Взаємодія в системі вуглець-МОН за низьких температур (≤100 ºС ) відбувається з утворенням фенолятів і карбоксилатів:

$$R - OH + MOH \rightarrow R - OM + H_2O \quad (1.11),$$

де *R = Ar-, Ar – C(O)-, Alk – C(O)-.*

**2.** Гетероліз С-О зв'язків. На цьому етапі відбувається розщеплення складних ефірних груп і лактонів:

$$R - C(O) - Ar + 2MOH \rightarrow R - C(O) - OM + MO - Ar \quad (1.12),$$

де *R = Ar-, Alk-.*

Луги розщеплюють поляризовані С-С зв'язки при певних структурних умовах, які характерні для одиничних з'єднань і розповсюджуються на окисно-гідролітичні процеси вуглецю. Відомо також, що при обробці низькометаморфозних вуглецїв кількість неспарених електронів зростає [77].

На прикладі бурого вуглецю [77] показано, що при імпрегнуванні вуглецю утворюються хімічні з'єднання-включення. Зі зростанням відсотково співвідношення КОН/вуглець міжплощинна відстань $d_{002}$ зростає з 0,412 до 0,490 нм, а висота кристалітів $L_c$ зросла практично в два рази(з 0,8 до 1,52 нм). Зміни надмолекулярної структури пов'язані із включенням активатора у вуглець і залежать від природи катіону лужного металу.

Нагрівання лужновуглецевої суміші супроводжується складними термоініціюючими реаціями[71]:

Розщеплення С-О і С-С зв'язків та О- і S-вмісних гетероциклів:

$$Ar\text{-}O\text{-}Alk + MOH \rightarrow Ar\text{-}OM + Alk\text{-}OH \quad (1.13)$$

Руйнування С-О та С-С зв'язків за вищих температурах відбувається гомолітичним шляхом. При нагріванні вуглецю з МОН відбувається суттєве зростання концентрації радикалів, яке залежить від природи катіона лужного металу.

При карбонізації лужно-вуглецевої суміші масовий вихід водню зростає, причому максимум цього виділення спостерігається за низьких температур. Температура початку виділення водню(порядку 200-600 ºС) залежить таким чином, що чим вищий ступінь метаморфізму вуглецю, тим вища температура. Тобто, даний температурний параметр суттєво залежить від реакційної здатності вуглецевого прекурсора.

При високих температурах важливу роль починають відігравати реакції конденсації, оскільки вони сприяють утворенню трьохмірної макромолекулярної вуглецевої сітки. Такі реакції можуть протікати під час карбонізації вуглецю як в присутності КОН, так і без, однак наявність лужного активатора дозволяє сформувати додаткові шляхи конденсації, які призводять до збільшення ароматичних фрагментів вторинного каркасу за рахунок виникнення додаткових С-С зв'язків. При вищих температурах (>400 ºС) проходить відновлення катіонів $M^+$ до металу електронами вуглецевого каркасу. Реакція, що описує процес:

$$6MOH + C \leftrightarrow 2M + 3H_2 + 2M_2CO_3 \qquad (1.14)$$

Отримані результати підтверджені у роботі [78],де подано температурні залежності виділення чадного і вуглекислого газу та закономірності утворення $K_2O$. Реакція відновлення $K_2O$ здійснюється за схемою, показаною вище.

Таким чином, можна підсумувати, що механізм активації лужними металами включає в себе:

1)взаємодію поверхневих функціональних груп і МОН з утворенням поверхневих структур С-О-М;

2) подальша трансформація цих структур в металовмісні сполуки($M_2CO_3$ та $M_2O$) в реакціях з вуглецем;

3)відновлення $M_2CO_3$ та $M_2O$ до металу М, який впроваджується в міжплощинні ділянки кристалітів.

Формування пористої структури вуглецевих сорбентів залежить від багатьох чинників, тому наступне вивчення механізмів взаємодії активуючого агента МОН із вуглецевовмісними прекурсорами є однією з передумов вдосконалення методів отримання ефективних адсорбентів з наперед заданими властивостями.

# ВИСНОВКИ І РОЗДІЛУ

1. Розглянуто основні способи отримання та властивості вуглецевих матеріалів. Показано доцільність та переваги використання пористого вуглецевого матеріалу в якості матеріалу електрода для ЕК в порівнянні з іншими матеріалами, які використовуються в таких пристроях. Вуглецеві матеріали, які мають велику площу поверхні і значну доступність пор для електроліту (оптимальний розподіл пор за розмірами), забезпечують максимальне накопичення електричної енергії.

2. На основі літературних даних проаналізовано основні переваги та недоліки фізичної та хімічної активації. Показано, що хімічна активація дозволяє отримати матеріали з великим питомим об’ємом та широким розподілом пор за розмірами.Детально вивчено механізми взаємодії активуючого реагенту із вуглецевовмісними прекурсорами рослинного походження, що є одним з чинників вдосконалення методів отримання активованого вуглецю з наперед заданими сорбційними властивостями.

3. Проаналізовані передумови утворення та функціонування ПЕШ, детально вивчені моделі, які пояснюють процеси, що відбуваються на межі розділу фаз. Представлені основні принципи та вимоги конструкційного забезпечення, згідно з якими формуються ЕК. Викладено типи та основні аспекти щодо вибору електроліту як важливої складової у роботі електрохімічних електроліту.

4. Наведена класифікація та сфери застосування вуглецевих сорбентів. Показано, що активовані вуглеці – важливі і широко використовувані вуглецеві матеріали в якості поглиначів вихлопних газів, пари та розчинних речовин. Поряд з очисткою стічних та промислових вод від важких металів, фенолу та бензолу пористі вуглецеві матеріали можуть бути використані для добування благородних металів, таких як золото, срібло та платина.

# РОЗДІЛ ІІ.
# МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

## 2.1 Методики одержання активованих вуглеців із сировини рослинного походження

Розширення сфери використання активованого вуглецю та зростання вимог до їх експлуатаційних параметрів потребує розробки принципово нових способів отримання вуглецевого матеріалу і використання в якості вихідної сировини таких матеріалів, які, крім доступності і дешевизни, володіють властивостями, що є визначальними при формуванні пористої структури активованого матеріалу.

Вуглецеві матеріали отримують із різноманітної сировини як природного (торфове вугілля, антрацит, деревне вугілля, шкаралупа кокоса, кісточки плодових дерев) [79], так і синтетичного, свого роду штучного (фенол формальдегідні смоли, стиролдивінілбензольний сополімер і ін.) походження [80]. Вуглецевовмісними прекурсорами, котрі не отримали поки що відповідного застосування у промислових межах, є лушпиння рису, виноградні кісточки та кісточки абрикосів, шкаралупа грецьких горіхів. Кісточки плодових дерев (вишні, сливи, персика) щорічно у великих масштабах утилізуються як відходи сільськогосподарської продукції.

Рослинна клітковина на основі лігніноцелюлозних матеріалів – це доступне, екологічно чисте і практично невичерпне джерело вуглецевмісного продукту. Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям (високо розвинена пористість, хімічна інертність) такі вуглеці знайшли широке застосування в процесах очистки та розділення рідин і газів, видалення токсичних речовин із ґрунтів, використання в якості каталізаторів [81]. Важливе значення має також застосування такого матеріалу у формуванні вуглецевих електродів для електрохімічних джерел живлення нового покоління [82]. Для ефективної роботи молекулярних накопичувачів енергії ПВМ поряд з високою питомою

поверхнею (близько 1500-1800 $м^2/г$) повинен володіти низкою специфічних властивостей (насипна густина, оптимальний розподіл пор за розмірами, хімічна інертність та ін.).

В якості активного матеріалу використовувався ПВМ, отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом [83]. Методика підготовки вихідних зразків полягала в тому, що рослинна клітковина, отримана із кісточок абрикосу, подрібнювалась. Методом відсіву в ситах із продуктів дроблення була вибрана робоча фракція 0,25-1 мм. Подрібнені матеріали висушувались до постійної маси. Карбонізація проводилась в закритій муфельній печі при температурах від 300 ºС до 900 ºС, швидкість нагріву становила 10 ºС/хв.

Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200-250 мкм, після чого піддавався хімічній активації. Найбільш придатними для активації вугілля є гідроксид калію, ортофосфорна кислота [84] чи хлорид цинку. Хімічна активація широко використовується для отримання активованих вуглецевих матеріалів з високою питомою поверхнею (> 1500 $м^2/г$).

Активуючий агент грає ключову роль у хімічному процесі активації [85]. Загальна площа поверхні та площа мікропор збільшується поступово зі збільшенням кількості активуючого агента. Сіль гідроксиду лужного металу відіграє значну роль у хімічній активації, контролюючи розподіл мікропор за розмірами. Загалом процес активації складається з двох різних явищ: формування мікропор продовжується у розширенні пор. Коли гідрооксид лужного металу додається до вугілля, він діє як зневоднюючий агент при більш низькій температурі та рівномірно просочує вуглецеву структуру. Подальше видалення гідрооксиду при карбонізації (з підігрівом) призводить до утворення пор [86]. Невеликий розмір іонної солі призводить до утворення значної мікропористості.

Розглянемо детально механізм активації вуглецевовмісної сировини гідроксидом калію [81, 87]:

1) дегідризація продукту з утворенням карбонату калію:

$$4KOH + R(R1) = CH_2 + K_2CO_3 + K_2O + 3H_2 \quad (2.1)$$

2) взаємодія $K_2CO_3$ та вуглецю при 400-500 ºС із виділенням вуглекислого газу та формуванням структурних фрагментів *C-OK*;

3) утворення металічного калію при 650-700 ºС:

$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \quad (2.2)$$

$$K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO \quad (2.3)$$

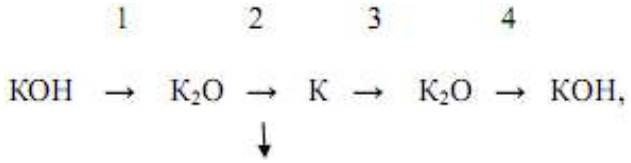
У роботі [81] детально описано утворення $K_2O$ при високих температурах (близько 700 ºС) згідно з такими хімічними реакціями:

$$K_2CO_3 + C \rightarrow K_2O + 2CO \quad (2.4)$$

$$K_2CO_3 \leftrightarrow K_2O + CO_2 \quad (2.5)$$

$$2K + CO_2 \leftrightarrow K_2O + CO \quad (2.6)$$

Перетворення з’єднань калію можна представити у вигляді так званого “калієвого циклу” (“potassium cycle”) [76, 88, 89].




*інтеркаляційні утворення*

де 1 – дегідратація, 2 – відновлення, 3 – окислення, 4 – гідратація

Отриманий вуглецевий матеріал змішувався з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні: $X_K$ = 1, 2, 3, 4, де $X_K$ = m(KOH)/m(C).

Під час карбонізації при високій температурі іони лужних металів просочуються у матрицю вуглецю [90]. Це призводить до розширення простору між шарами атомів вуглецю і збільшення об’єму пор. Крім того, група близько розташованих пор може зливатися, що породжує мезопори [91, 92]. Таким чином, при більшій кількості гідрооксиду розвивається збільшення мезопористості. Крім того, це призводить до більш агресивної хімічної активації і спалення важких прекурсорів вуглецю.

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1-2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 ºС.

Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргоновій атмосфері до 850-920 ºС при швидкості нагріву 10 ºС/хв і витримували при даній температурі впродовж 20 хв. Отримані карбонізацією та хімічною активацією зразки вуглецевих матеріалів демінералізувались та нейтралізувались. Після охолодження отриманий матеріал промивався в 5 % водному розчині HCl та дистильованій воді до нейтрального pH і висушувався при 90 ºС до постійної маси. Зразки нумерувались відповідно до відношення С та КОН. Наприклад, С32 – матеріал, карбонізований при 300 ºС і змішаний у співвідношенні 1:2 з гідроксидом калію, а С64 – зразок, отриманий карбонізацією при 600 ºС і змішаний з КОН пропорцією 1:4.

Комплекс методів отримання, модифікації вуглецевого матеріалу та дослідження його електрохімічних, структурно-морфологічних та сорбційних властивостей можна представити у вигляді схеми, представленої на рис. 2.1.




Рис. 2.1. Принципова схема отримання та дослідження ПВМ

Вихід вуглецевої сировини в трьох незалежних вимірюваннях

визначали як відношення маси відмитих висушених карбонізованих зразків ($m_1$) до маси наважки вуглецевого зразка ($m_2$):

$$G = \frac{m_2}{m_1} * 100\% \quad (2.7)$$

Вихід карбонізатів (%) визначали тільки з сухої маси вуглецю, похибка у вимірюваннях знаходилась в межах 1%.

Дослідження ПВМ, що використовуються як електродний матеріал для ЕК, проводились у двохелектродній комірці (рис.2.2). Електроди досліджуваних ЕК виготовлялись у формі ламельок із суміші складу:

<ПВМ> : <СД> = <75> : <25> (2.8)

де СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Струмопровідна добавка додавалася з метою забезпечення матеріалові високої електронної провідності, оскільки ПВМ володіють характерними діелектричними властивостями. Після цього проводилось механічне перемішування складників для отримання однорідної суміші, додавався ацетон для досягнення пастоподібної консистенції.

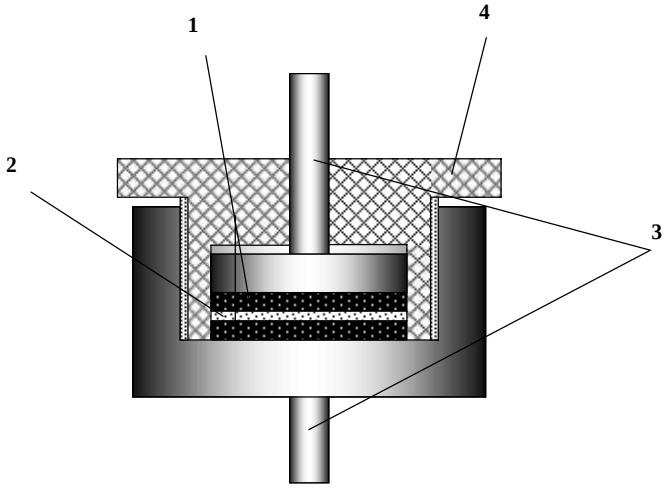



Рис. 2.2. Схема двохелектродної електрохімічної комірки для вимірювання ємності ЕК: 1 – вуглецеві електроди; 2 – сепаратор; 3 – струмовідводи; 4 – ізоляційна кришка

Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором та поміщались в двохелектродну комірку

типорозміру “2525”, після чого герметизувались. У якості електроліту використовувався 30 % розчин КОН.

## 2.2 Електрохімічні методи досліджень

Ємність ПЕШ головним чином залежить від вуглецевого матеріалу, використовуваного для виготовлення електродів. Теоретично, чим більшою є площа поверхні активованого вуглецю, тим на вищу питому ємність потрібно очікувати. Проте практична ситуація є складнішою, і зазвичай виміряна ємність не має лінійного зв’язку із питомою площею поверхні електродного матеріалу. Головною причиною цього явища є те, що нанопори з малим діаметром, можливо, не доступні електролітному розчину просто тому, що іони електролітів, особливо великі органічні іони і іони з сольватаційними елементами є завеликими, щоб потрапити в нанопори. Тому площа поверхні цих недоступних нанопор не вноситиме вкладу в загальну ємність подвійного шару електродного матеріалу.

Частіше всього використовуються такі методи для дослідження конденсаторів з ПЕШ: (1) циклічна вольтамперометрія для отримання заряд-розрядних кривих; (2) гальваностатичні методи, наприклад, стрибок струму, і методи постійного струму при I = const; (3) електрохімічна імпедансна спектроскопія (EIC).

Потенціодинамічний метод чи метод циклічної вольтаметрії – це один із класичних динамічних методів вивчення електродних процесів в електрохімії. За допомогою цього методу можна отримати інформацію про ємнісні властивості матеріалу, потенціал і ступінь оборотності струмоутворюючих реакцій та їх кінетичний механізм [93].

У випадку циклічної вольтаметрії, застосованої до потенціального елемента з частотою розгортки $v = \pm dU/dt\,(Vs^{-1})$, відповідний струм конденсатора з ємністю C подається як:

$$i = C\frac{dU}{dt} = Cv \qquad (2.9)$$

Нерідко для вуглецевих конденсаторів з ПЕШ фарадеївська псевдоємність пристроїв і гібридних пристроїв С є функцією напруги U – елемента протягом зарядного або розрядного циклу, тобто C(U)= f(U). Тоді:

$$i = C(U)\frac{dU}{dt} = C(U)v \qquad (2.10)$$

Тому, з рівностей (2.9) і (2.10) C(U) є безпосередньо доступним, як $i(U)/v$, де $i(U)$ – є потенціал і потенціал частоти розгортки залежний від густини струму. Слід зазначити, що циклічні залежностях в помірних нормах сканування диференціальна ємність $C = dq/dU$ є безпосередньо визначена краще ніж інтегральна ємність $C = q/U$ .

Інтеграл між напругами $U_1$ і $U_2$ дає безпосередньо заряд, що передається між цими двома потенціалами:

$$q = \int_{U_1}^{U_2} C(U)\frac{dU}{dt}dt = \int_{U_1}^{U_2} C(U)dU \qquad (2.11)$$

Дослідження проводились на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA - 2. У роботі циклічні вольтамперограми вуглецевих матеріалів отримані в області потенціалів 0 до 1 В для водних електролітів і від 0 до 2,5 В для органічних. Швидкість розгортки електродного потенціалу становила 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мВ/с. За допомогою даних залежностей визначалась зміна ємності суперконденсатора при збільшенні швидкості сканування.

Вигляд потенціодинамічних кривих залежить від швидкості розгортки потенціалу. При нижчих швидкостях розгортки потенціалу інколи проявляються області, яких не було видно при високих швидкостях. Крім того, зміна швидкості розгортки змінює вигляд потенціодинамічної кривої (рис. 2.3).

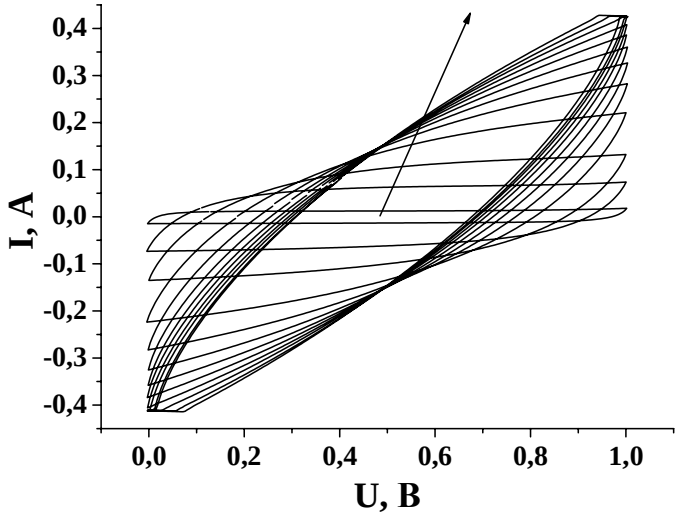



Рис. 2.3. Типові циклічні вольтамперограми ЕК (Стрілка вказує на напрям збільшення швидкості сканування *s*)

За допомогою форм потенціодинамічних кривих можна характеризувати електрод і процеси, які відбуваються в ньому. У [94] цей метод використовується для оцінки окисно-відновних властивостей поверхні вуглецевих сорбентів. Для ідеально поляризованих вуглецевих електродів, потенціодинамічні криві набувають прямокутної форми. Інша форма кривих спостерігається для акумуляторних малополяризованих електродів, на яких є гострі максимуми, що відповідають потенціалам заряду та розряду електрода.

Проте в загальному випадку за допомогою форми потенціодинамічних кривих неможливо дати однозначну відповідь про природу процесів, оскільки фарадеївські реакції можуть рівномірно протікати в широкому інтервалі потенціалів, що є характерним для псевдоконденсаторів [94].

Метод ЕІС полягає у тому, що досліджувана система збурюється синусоїдальним сигналом і при цьому на виході вимірюється викликаний цим сигналом відгук. Якщо система лінійна, то сигнал на виході має таку ж частоту, як і вхідна синусоїда, але відрізняється за амплітудою і, можливо, фазою. Відношення між сигналом на виході і вході визначає комплексний передавальний коефіцієнт системи для відповідної частоти. Залежність цього коефіцієнта від частоти формує передавальну функцію системи – визначає імпедансний відгук [95, 96].

Поняття імпедансу широко використовують в техніці і природничих науках для опису кінетичних властивостей різноманітних систем. У досліджуваному об’єкті відбувається ряд процесів, визначених зовнішніми сигналами. Фізично спостерігаються тільки сигнали на виході та на вході. Згідно з визначенням, імпеданс – це відношення між цими двома сигналами, тобто двома фізичними реальностями. Накладаючи потенціальні розгортки з певним кроком напруги чи струму, електрохімічний елемент приводять до рівноважного стану і спостерігають перехідну характеристику сигналу. У методі імпедансу елемент збурюють змінним сигналом малої частоти.

Вимірювання імпедансу можна проводити у двох режимах – потенціостатичному і гальваностатичному (рис. 2.4). У першому випадку збурюючим параметром є потенціал, а у другому – струм. У принципі для однорідного стаціонарного об’єкта, позбавленого пам’яті, імпеданс, виміряний у потенціостатичному режимі, повинен співпадати з імпедансом гальваностатичного режиму. У нашій роботі використано потенціостатичний режим роботи спектрометра.

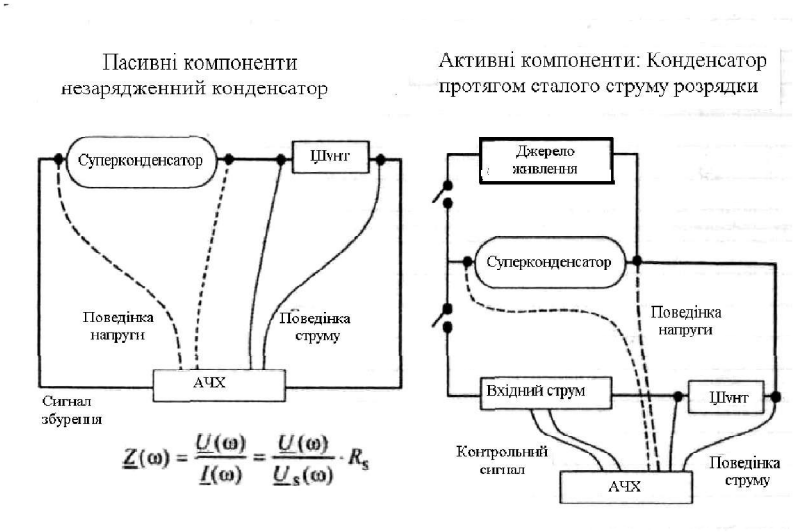



Рис. 2.4. Установка для вимірювань імпедансу, використовуючи 2-х канальний частотний характеристичний аналізатор

Установка для вимірювань імпедансу складається з:

а) Потенціостатичне вимірювання (ліворуч). Синусоїдальна напруга є генерована аналізатором частотної характеристики і прикладена безпосередньо або через потенціостат до конденсатора. Потенціостат керує постійною напругою впоперек конденсатора і перетворює поздовжній струм в конденсаторі в напругу, яка повертається до аналізатора частотної характеристики.

б) Гальваностатичне вимірювання (праворуч). Вхідний струм контролюється аналізатором частотної характеристики. Імпеданс вимірюється протягом розрядки конденсатора при сталому струмі.

Основним етапом цього фізичного явища є побудова моделі. Модель відображає основні властивості досліджуваного об’єкта і використовується для передбачення його поведінки в різних умовах.

Залежно від мети моделювання моделі діляться на формальні і структурні. Формальні – це ті, які описують поведінку системи щодо зовнішнього середовища, не торкаючись внутрішньої структури і процесів, які проходять в ній. Опис такого типу моделей базується тільки на співвідношенні вхід/вихід, тому вони підходять тільки для керування зовнішньої поведінки досліджуваної системи. Структурні – це ті, структура яких відповідає структурі процесів, що протікають в досліджуваному зразку. Особливістю цього типу моделей є те, що вони не відображають стан досліджуваного об’єкту, тобто конкретних значень його режимних параметрів – струмів, напруг, температур. Саме використання таких моделей повністю відповідають задачам електрохімічного імпедансу, оскільки основною метою імпедансного аналізу є вивчення самих об’єктів. Проте класичних електрохімічних величин – опору, індуктивності, ємності – недостатньо для адекватного опису всіх явищ в досліджуваних зразках. Тому в електрохімічному імпедансному аналізі використовують специфічні елементи і структури, які відповідають природі досліджуваних явищ. Ці елементи називають електрохімічними, а побудовані з них структури – електрохімічними схемами.

ЕІС заснована на функції модуляції, $U(t) = V_0 \sin \omega t$ де $\omega = 2\pi f$ – кутова частота і $f$ частота (0.01 Гц < f < 100 кГц). Відповідний струм електричного подвійного шару (наближено, як конденсатор і резистор в послідовних з'єднаннях) дається як:

$$i(t) = C\frac{dU(t)}{dt} = C\omega_0 V_0 \sin(\omega t + \varphi), \tag{2.12}$$

де $\varphi$– зсув фази, який дорівнює до 90° для ідеального конденсатора і $V_0$ – змінна напруга амплітуди сигналу. Для електрохімічних систем зазвичай $\varphi \leq$ 90°, залежно від наявності будь-якого ефективного або еквівалентного послідовного опору або на будь-якій повільності поляризації діелектричного матеріалу конденсатора. У електрохімічних конденсаторах з ПЕШ повільність поляризації є результатом орієнтації диполя розчинювальних молекул та/або адсорбції іона, але це помітно тільки у вищих частотах (1-3).

Відповідна функція в EIS для ідеального конденсатора може бути просто представлена уявною частиною імпедансу Z'', дається як:

$$Z'' = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C} \tag{2.13}$$

У реальних ЕК з ПЕШ Z'' зазвичай пов'язується з омічним опір R, який є також реальним, або ESR і відповідний імпеданс є просто записаний, як:

$$Z' = R. \tag{2.14}$$

Тому, для реального ЕК з ПЕШ (послідовна схема):

$$Z = Z' + Z'' = R + \frac{1}{j\omega C}, \tag{2.15}$$

з якого R і C можна визначити аналізом частотної характеристики у відомих напрямах [22, 97, 98].

Для реального електрохімічного конденсатора з ПЕШ як R, так і C – величини, які розповсюджуються над рядом ефективних значень завдяки пористості електрода, тобто пористій структурі електрода, електроліту, параметрам сепаратора ПЕШ, проекту, і т.п.; і імпеданс Z як функція частоти імпульсного типу є більш складний параметр, ніж той, що у виразі (2.15). Згідно з Levie [99, 100], Salitra та ін. [101] реальна система має спектр RC

часових констант і відповідний “енергетичний спектр”. Складний плоскографічний імпеданс, тобто – Z" порівняно з Z', залежить від ряду частот, який складається переважно з двох головних областей: одна в 45° лінії у високих частотах, екстраполюючи до перетину на Z'-осі, рівній зовнішньому розчину + постійні опори; інший – переміщення в “коліні” в кривій до вертикальної лінії (ідеальний конденсатор), для якої, – Z" є просто $j/\omega C$ в достатньо низьких частотах. Екстраполяція цієї лінії до Z'-осі дає загальний розподіл і значення зовнішніх опорів. Так званий опір пори $Rpore$ визначений як реальна компонента імпедансу, коли $\omega \to 0$.

Дані ЕІС моделювали до типових еквівалентних електричних схем (ЕЕС) за допомогою комп’ютерної програми ZView-2. Правильність підібраної ЕЕС визначається можливістю визначення закладених структури і параметрів на основі експериментальних даних та відсутністю припущень, які суперечать один одному, або які без спеціальних обумовлень заперечують основні робочі гіпотези імпедансного методу чи інші фізичні міркування [102].

Основним методом вимірювання ємності ЕК є метод хронопотенціометрії. Суть методу полягає у визначенні залежності потенціалу U від часу t при незмінному струмі або при зміні струму за певним законом. Для ємнісної системи з омічним опором падіння напруги $\Delta U$ в дуже короткий час $\tau$ може бути виражено, як:

$$\Delta U = IR \qquad (2.16)$$

У вивченні постійного струму на зарядній кривій (U, t – крива при I = const) Δq є безпосередньо визначний з запису U(t) в порівнянні з t, тобто U(t) в порівнянні з q. Ємність електродного матеріалу також як і елемента може бути оцінена від нахилу розрядних кривих згідно з формулою, яка подана нижче:

$$C = I\frac{dt}{dU} \qquad (2.17)$$

Коли для простоти зарядну криву наблизити до лінійної функції в

області dU, середні інтегральні ємнісні значення можуть бути отримані як:

$$\overline{C} = I\frac{\mathrm{t}}{\mathrm{U}} \tag{2.18}$$

Із розрядних кривих внутрішній опір може бути оцінений з IR-спаду після того, як струм змінений. Регулярно відповідний час 10 мс використовується, де $dU_1$ значення напруги протягом 10 мс і I є використовуваний струм:

$$R = \frac{dU_1}{2I} \tag{2.19}$$

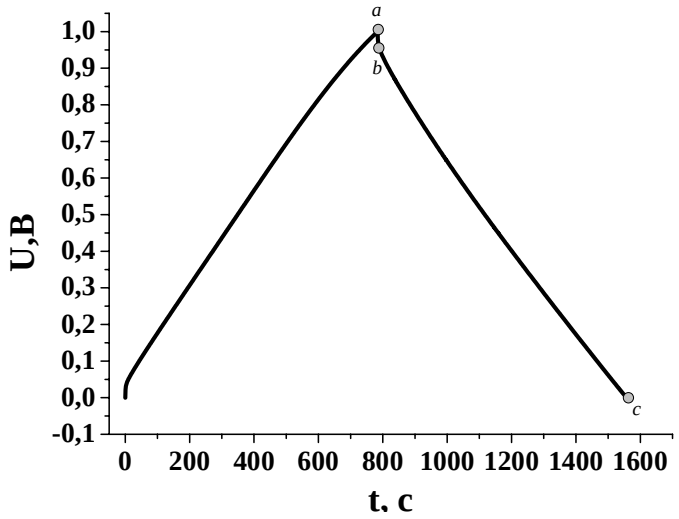



Рис. 2.5. Заряд-розрядна крива електрохімічного конденсатора при сталому струмі та розряду

Доки виконується умова лінійної залежності потенціалу від часу, поверхня електрода є ідеально поляризованою і струм заряду вико ристовується виключно для зарядки ПЕШ.

На рис. 2.5 представлена типова заряд-розрядна крива, котра вико ристовується для визначення розрядної ємності, кулонівської ефективності, кількості циклів роботи ЕК та внутрішнього опору системи. Ділянка *ab* відповідає спаду напруги при сталому струмі, що викликано внутрішнім опором $R$ електрохімічної системи. Ділянка *bc* відповідає розрядній ємності ПЕШ. Спад напруги, що спостерігається на всіх гальваностатичних кривих, є прямим проявом опору провідності системи постійному струму. Справа у

тому, що під час зміни напрямку проходження струму з заряду до розряду і навпаки, відбувається стрибкоподібна зміна значення струму, що, відповідно до відомого співвідношення $\Delta U = \Delta I \cdot R$, дозволяє знаходити опір системи постійному струму. Внутрішній опір таким чином дорівнює кроку напруги, що ділиться на різницю між струмами заряду та розряду.

## 2.3 Диференціальний термічний та термогравіметричний аналіз

Метод диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу використовують для фізико-хімічного аналізу, а саме для вивчення впливу високих температур і протікаючих при цьому реакцій (розкладу, дегідратації та ін.), а також фізичних перетворень (процес плавлення, поліморфні перетворення). Ця методика ґрунтується на реєстрації теплових ефектів, які відбуваються в досліджуваних матеріалах в умовах запрограмованої температури [103]. Основне завдання термічного аналізу – вивчення процесів, які відбуваються при зміні температури з наступним вимірюванням температури (Т), зміни маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ), та зміну ентальпії (ДТА). Такий метод дозволяє аналізувати та інтерпретувати отримані результати процесів, що неперервно супроводжують процес термічної деструкції досліджуваних зразків кісточок абрикоса. Вивчення процесів термічного розкладу і фазових перетворень рослинного прекурсора проводили на синхронному термічному аналізаторі (STA 449 Jupiter фірми NETZSCH).

Метод ДТА особливо ефективний при первинному дослідженні речовин та визначенні температурних меж фазових переходів. Суть методу полягає у вивченні фазових перетворень, що відбуваються в системі, за тепловими ефектами. Перетворення в системі супроводжуються поглинанням або виділенням тепла. За допомогою термогравіметричного методу з великою точністю визначають перетворення в зразку, які супроводжуються зменшенням або збільшенням маси. Саме за формою кривих, які одержують шляхом безперервного запису сигналу з термоваги за допомогою потенціометра,

досліджують механізм та кінетику процесів розкладу речовин. Перевагою ДТА і ТГ є швидкість, відносна простота, висока чутливість, універсальність, широкий діапазон температур та мала вага досліджуваних зразків.

Під час експерименту досліджувану речовину масою 2-3 г поміщали в корундові тиглі. Зважування проводилось з точністю до 1 мкг. Тигель нагрівається в електропечі зі швидкістю 10ºС/хв, охолодження відбувалось природнім шляхом. Експеримент проводили в інтервалі температур 25-900 ºС. Температуру печі вимірюють за допомогою термопари, яка знаходиться в ній з застосуванням мілівольтметра. Як еталон використовували порошкоподібний $Al_2O_3$. За допомогою термогравіметричних кривих визначали ступінь зміни маси досліджуваних речовин. Відносна середньоквадратична похибка при визначенні втрати маси в заданому температурному інтервалі не перевищувала1 %.

## 2.4 ІЧ-спектроскопія

ІЧ-спектроскопія – це потужний інструмент дослідження енергетичних рівнів в напівпровідниках чи визначення міжатомних відстаней у молекулах. Суть методу полягає в тому, що в діапазоні частот $\nu$=4000…400 $см^{-1}$ проявляються переходи між коливальними та обертальними і коливальними рівнями енергії молекул. Коливальна енергія має молекул має квантову природу, тому поглинаюча енергія змінюється не плавно, а стрибкоподібно, внаслідок чого інфрачервоний спектр молекули складається з декількох смуг поглинання, які відповідають різним коливальним переходам [104, 105]. Поглинання електромагнітних хвиль в інфрачервоному діапазоні пов’язане зі збудженням коливальних станів атомів. Як і електрони у молекулах, атомні коливання хімічного зв’язку також характеризуються відповідними енергетичними рівнями і здатні під час опромінення переходити на вищі коливальні рівні. Таким чином, поглинута енергія витрачається на збудження рівнів з меншою енергією або перетворюється у кінетичну енергію молекули.

До основних типів коливань належать коливання атомів вздовж зв’язку (так звані валентні коливання) та коливання, викликані зміною валентних кутів (деформаційні) [105]. Для виникнення деформаційних коливань не потрібно витрачати великі енергії, на відміну від валентних, оскільки вони мають меншу частоту. З іншого боку, частота *ν* визначається масою атомів та енергією зв’язку тому що зростання енергії підвищує частоту коливань, а збільшення маси навпаки зменшує частоту.

ІЧ-дослідження поверхні вуглецевих матеріалів ґрунтуються на емпіричних та напівемпіричних постулатах, а саме – характеристичність нормальних коливань. Справа в тому, що група сполук зі схожим набором елементів, функціональних груп, типами зв’язків), можуть характеризуватись близькими за значенням частотами (довжинами хвиль). Такі частоти називаються характеристичними частотами, а відповідні їм смуги поглинання в спектрах називаються характеристичними смугами [106].

На характеристичні частоти коливань деякої групи атомів або зв’язків слабо впливають коливання атомів іншої частини молекули. Зокрема, частота коливань даної групи або зв’язку залежить тільки від будови цієї групи, характеру розглянутого зв’язку і майже не залежить від оточуючих атомів і інших зв’язків. Внаслідок цього низка молекул, що містять дану групу атомів або зв’язків, у загальному випадку буде характеризуватися різними коливальними спектрами; проте в кожному з них буде присутня одна або кілька однакових чи майже однакових частот, характеристичних для даної групи атомів або зв’язків.

Дослідження стану поверхні ПВМ методом ІЧ-спектроскопії проводилось в режимі пропускання на Фур’є-спектрометрі Thermo Nicolet (метод FTIR). Для запису спектру наважку вуглецевого матеріалу (4 мг) змішували з сухим KBr у співвідношенні 1:100 і гомогенізували у вібраційному млині протягом 5 хвилин. Із приготовленої суміші формували пластинки розміром 8×20 мм і масою 20 мг.

## 2.5 Основні аспекти методу комбінаційного розсіювання світла

Раманівська спектроскопія – один з видів коливальної спектроскопії, який дозволяє вивчати молекулярну будову речовин у стані рідин, газів, твердих тіл, порошків, гелів, суспензій і водних розчинів. Метод ґрунтується на ефекті комбінаційного розсіяювання світла (КРС) (відкритий індійським фізком Раманом у 1928 р.) і полягає в непружному розсіюванні оптичного випромінювання на молекулах речовини, яка супроводжується помітною зміною його частоти. На відміну від розсіювання Релея у спектрі КРС з'являються нові спектральні лінії, відсутні у спектрі збуджуючого випромінювання. Число і розміщення нових ліній визначається хімічним складом та молекулярною будовою речовини. Тому можна стверджувати, що кожний матеріал має свій унікальний раманівський спектр, який може використовуватись для його ідентифікації.

Суть методу базується на температурній залежності інтенсивностей стоксової $I_s$ та антистоксової $I_{as}$ компонент розсіяного випромінювання, що визначаються через відповідні струми фотоперетворювача [107]:

$$T = \frac{hc\nu_0}{kln\frac{I_s}{I_{as}} - 3kln\frac{\nu_i - \nu_0}{\nu_i + \nu_0}}, \qquad (2.20)$$

де $\nu_i$, $\nu_0$ – хвильові числа відбитих і падаючих фотонів, см$^{-1}$; $h$ – стала Планка; k– стала Больцмана. Наприклад, розсіювання випромінювання аргонового лазера (λ= 514,5 нм) поверхнею кремнію ($\nu_0$=525 см$^{-1}$) отримаємо $I_s/ I_{as} \approx 10$ за температури 300 К і 3,6 при 500 К.

Використання взаємодоповнюючих методів ІЧ-спектроскопії та КРС дозволяє отримати максимальну кількість інформації про коливальні та обертальні спектри досліджуваної речовини та зробити висновки про наявність функціональних груп на поверхні вуглецевих матеріалів.

У роботі спектри КРС збуджувалися випромінюванням $Ar^+/Kr^+$ лазера із довжиною хвилі 488,0 нм і реєструвалися при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіювання за допомогою потрійного спектрометра

Horiba Jobin-YVON T-64000, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus BX41 (для фокусування випромінювання використовувався об'єктив ×100 з кількісною апертурою 0,09). При вимірюваннях спектрів КРС лазерне випромінювання фокусувалося в пляму діаметром менше 1 мкм, а його потужність змінювалася в межах $0{,}25 \div 25$ мВт. Похибка визначення частотного положення фононної лінії не перевищувала 0,15 $см^{-1}$.

## 2.6 Дослідження морфології ПВМ методами малокутового рентгенівського розсіювання та скануючої електронної мікроскопії

При досліджуванні цілого ряду високодисперсних неорганічних матеріалів зразок можна трактувати як матрицю, в яку вкраплені включення ("частинки") колоїдних розмірів. З допомогою такої моделі описуються, наприклад, пористі матеріали (частинками є самі пори), рідини з кластерною структурою (кластери), сплави, що розпадаються за механізмом зародження нової фази (зародження нової фази), колоїдні розчини тощо. В таких випадках межі між фазами досить різкі, а частинки розміщені, як правило, хаотично. Тому такі об'єкти можна розглядати як ізотропні, полідисперсні системи. Для вивчення структурно-морфологічних нюансів в таких системах застосовують моделювання профілів малокутового рентгенівського розсіювання (МКРР), використовуючи метод глобальних уніфікованих експоненційно-степеневих функцій [108]. Інтерпретація даних МКРР та наближення модельних кривих до експериментальних можна визначати такі структурні параметри, як тип фрактальних агрегатів (об'ємні або поверхневі), фрактальна розмірність, розміри агрегатів і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня [109, 110].

Нехай маємо просте скупчення, складене з однакових частинок, для якого інтенсивність розсіяння:

$$I(s) = I_0(s)\left(1 + \int_0^{\infty} P(r)\frac{\sin(sr)}{sr}dr\right), \qquad (2.21)$$

де $I_0(s)$ – інтенсивність розсіяння однією частинкою; $s$ – значення модуля вектора розсіювання; $P(r)$ – функція розподілу відстаней між частинками; $P(r)dr$ – пропорційна числу міжчастинкових відстаней в інтервалі $r$ і $r+dr$; $P(r)$ пропорційна $r^{d-I}\gamma_p(r)$, де $\gamma_p(r)$ – міжчастинкова кореляційна функція, що показує ймовірність знаходження іншої частинки на відстані $r$ від першої.

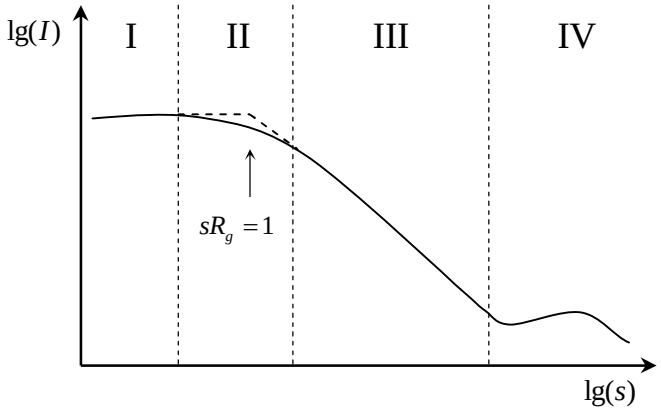



Рис. 2.6. Схематичне представлення кривої МКРР в координатах $\lg(I) = f(\lg(s))$ для розбавленої системи однорівневих фрактальних агрегатів

На рис. 2.8 наочно показано уявлення про загальну картину розсіяння системою однорівневих фрактальних агрегатів [111, 112]. Крива розсіяння залежно від її характерних особливостей умовно поділяється на чотири області зміни хвильового вектора, позначені I, II, III, IV, які відповідають граничному режиму розсіяння, а також режимам Гіньє, Порода і Брега відповідно. Область найбільших значень хвильових векторів описує так званий “брегівський режим”. Умова $sR_g << 1$, де $R_g$ – середній радіус обертання фрактального агрегату, відповідає області гранично малих величин $s$, для яких система поводиться як газ з точковими центрами розсіяння. Ними слугують фрактальні агрегати, видимі при $s << 1/R_g$ як точки. В області гранично малих величин хвильових векторів величина $I(s)$ пропорційна концентрації первинних частинок та їх середньому ступеню

полімеризації. Це так звана область “центрів мас”, оскільки центри розсіяння діють як нескорельовані один з одним “центри мас”.

Наступна в порядку зростання величини хвильового вектора область відповідає умові $sR_g \leq 1$ і відома як режим Гіньє. Він свідчить про зародження внутрішньоагрегатної інтерференції. Інтенсивність розсіяння в цій області залежить від числа агрегатів в одиниці об’єму $N_p$, різниці електронної густини між агрегатом і оточенням $\Delta\rho$, об’єму агрегату $V$ і величини $R_g$:

$$I(s) = I_e(s) N_p \left(\Delta\rho V\right) \exp\left(-\frac{R_g^2}{3}\right) \tag{2.22}$$

де $I_e(s)$ – інтенсивність розсіяння електроном.

Інтенсивність при $s \to 0$, отримана з режиму Гіньє екстраполяцією $I(s)$, дозволяє одержати інформацію про число агрегатів і кількість електронів в кожному з них. Нахил логарифмічної прямої $\lg I(s)$ від $s^2$ в області розсіяння Гіньє дозволяє оцінити радіус обертання агрегату, пов’язаний з геометричними розмірами останнього. Зокрема, для сферичного агрегату геометричний радіус $R_g$ можна знайти за співвідношенням:

$$R_s = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \tag{2.23}$$

для стержня довжиною $L$ – з виразу:

$$L \cong \sqrt{12} R_g \tag{2.24}$$

Для проведення рентгенографічних експериментів досліджувані матеріали у вигляді дрібнодисперсних порошків поміщали в кювети товщиною 4,0 мм з лавсановими вікнами завтовшки 17 мкм. Криві мало кутового розсіяння рентгенівських променів одержували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного аноду, монохроматизованому повним внутрішнім віддзеркаленням і нікелевим фільтром [113]. Зйомка проводилася

в режимі багатокрокового прохідного сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 0,03° до 4,0°, що відповідає величинам $q$ від 0,022 до 2, 86 $нм^{-1}$. При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень з характеристичними розмірами від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих МКРР проводилася з використанням комплексу програм FFSAXS [114]. При цьому застосовувалися процедури видалення фонового розсіяння камерою та матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введенням колімаційної поправки.

**Скануюча електронна мікроскопія** дозволяє одержувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю (менше мікрометра) [115]. Зображення, одержані за допомогою електронного мікроскопа, є тривимірними і зручними для вивчення структури сканованої поверхні. Ряд додаткових методів (EDX, WDX-методи [115]) дозволяє отримувати інформацію про хімічний склад приповерхневих шарів. Досліджуваний зразок в умовах промислового вакууму сканується сфокусованим електронним пучком середніх енергій. Залежно від механізму реєстрації сигналу розрізняють декілька режимів роботи скануючого електронного мікроскопа: режим відбитих електронів, режим вторинних електронів, режим катодолюмінесценції і т. д. Розроблені методики дозволяють досліджувати не тільки властивості поверхні зразка, але також візуалізувати і отримувати інформацію про властивості підповерхневих структур, які розташовані на глибині декілька мікрон від сканованої поверхні.

Дослідження морфології поверхні в отриманих зразках проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6490LV виробництва компанії JEOL Ltd. (Японія), обладнаним в якості аналітичної приставки енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) INCA Energy 350 Premium з кремнієвим дрейфовим детектором, спектрометром з хвильовою дисперсією INCA Wave 500 та детектором дифракції зворотно відбитих електронів HKL Channel 5 EBSD виробництва OXFORD Instruments Analytical Ltd. (Англія).

Прискорююча напруга становила 15 та 30 кВ, струм пучка 7 нА. Ці параметри забезпечували достатню роздільну здатність і добрий сигнал ЕДС. Для вивчення морфології зразка реєструвалося зображення у режимі вторинних електронів.

## 2.7 Аналіз пористої структури та питомої поверхні

Питома поверхня, під якою розуміють поверхню, що припадає на одиницю маси чи об'єму твердого тіла, є важливою характеристикою каталізаторів чи сорбентів. Загальну площу поверхні визначають як суму зовнішньої та внутрішньої поверхні. Пористу структуру досліджують за допомогою методу низькотемпературної адсорбції азоту.

Загальний об'єм пор $V_s$ (сорбційний об'єм мікро- і мезопор) визначався із кількості газу (азоту), адсорбованого при відносному тиску, виходячи із припущення про повну заповнюваність пор рідким адсорбатом під час капілярної конденсації. Об'єм адсорбованого азоту $V_s$ перераховувся у співвідношенні із об'ємом рідкого азоту $V_p$ за формулою:

$$V_p = \frac{P_a V_S V_M}{RT}, \qquad (2.25)$$

де $P_a$ і T – тиск і температура навколишнього середовища; $V_M$ – молярний об'єм рідкого адсорбату, який для азоту рівний 37,7 $см^3/г$.

Ізотреми адсорбції – основний критерій при виборі адсорбентів для конкретного технологічного застосування. Водночас сімейство ізотерм дозволяє отримати інформацію про структуру матеріалу, тепловий ефект та інші фізико-хімічні та технологічні характеристики системи.

Аналізуючи ізотерми, можна отримати інформацію про питому площу поверхні та пористу структуру високодисперсних твердих тіл чи систем з розвиненою пористістю. Існує багато типів пористих систем. І в різних зразках, і в одному зразку окремі пори можуть значно відрізнятись як за формою, так і за розміром. Особливу цікавість для багатьох вчених

викликають такі параметри як поперечний розмір пор. Згідно з міжнародною класифікацією IUPAC, за розміром пори поділяють на мікропори (2 нм), мезопори (2-50 нм) та макропори (50 нм). Найпоширенішим методом для визначення питомої площі є метод Брунауера-Еммета-Теллера (BET).

Брунауер класифікує п’ять основних типів ізотерм адсорбції, які наведені на рис.2.9 [116]:

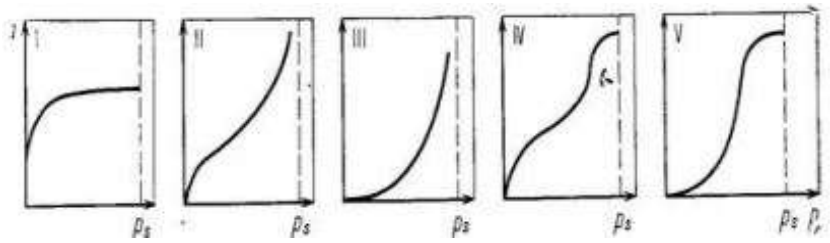



Рис. 2.7. Основні типи ізотерм адсорбції за Брунауером

Тип 1 характерний для мікропористих матеріалів, які практично не містять транспортних пор. Початкові випуклі ділянки ізотерм 2 та 4 типу вказують на суттєвий вклад мікропор поряд з макро- і мезопор. Більш пологий початковий підйом кривих характерний для так званих перехідно-пористих адсорбентів, де протікають моно- і полімолекуляна адсорбція. В ізотермах 3 і 5 типу (зустрічаються дуже рідко) увігнуті ділянки відповідають системам, де взаємодія молекул адсорбату з адсорбентом значно слабша за міжмолекулярну взаємодію молекул адсорбата, що викликана, наприклад, дією водневих зв’язків. Головна відмінність ізотерм 2 від 4 та Звід 5 типів полягає в тому, що об’єм транспортних пор (4,5 типи) внаслідок капілярної конденсації заповнюється адсорбатом швидше, аніж відносний тиск прямує до одиниці. У результаті на ізотермах виникає характерна практично горизонтальна ділянка.

Загальна площа поверхні визначається відповідно до рівняння:

$$S_t = \frac{W_m N_A A_{cs}}{M}, \qquad (2.26)$$

де $W_m$ – маса адсорбованого газу, який утворює моношар, що покриває всю поверхню, $N_A$ - число Авогадро, М – молярна маса адсорбату, $A_{cs}$ – площа поперечного перетину посадкової поверхні молекули адсорбату.

Окремим завданням було визначення правильного значення $A_{cs}$. Величина $A_{cs}$ для азоту була визначена ще Емметом і Брунауером. При цьому передбачалося, що упаковка адсорбованих молекул на поверхні така ж, якою вона була б на плоскій поверхні, вміщеній в рідкий адсорбат без порушення структури рідини. Це допущення призводить до формули:

$$A_{cs} = f\left(\frac{M}{\rho N_A}\right)^{2/3}, \qquad (2.27)$$

де $f$ – фактор упаковки, який для 12 найближчих сусідів в рідині і 6 сусідів на плоскій поверхні дорівнює 1.091, $\rho$ = 0.81 г/$см^3$. Тоді для азоту при 77К отримуємо $A_{cs}$ = 0.162 $нм^2$. У реальності $A_{cs}$ залежить від природи адсорбенту і його розрахунок за формулою (2.30) є сильно спрощеним.

Для визначення об'єму мікропор в присутності мезопор використовують *t*-метод Хелсі [117]. Для цього вимірюють ізотерму адсорбції азоту і з неї визначають окремо питомі площі загальної і мікропористої поверхні. *t*-крива є залежністю об'єму адсорбованого газу *V* від статистичної товщини адсорбованого шару *t*. Суть методу полягає в тому, що вихідну ізотерму адсорбції в діапазоні відносних тисків $p / p_0 = 0,2 \div 0,5$ подають як функцію нової змінної *t*, яка називається статистичною товщиною адсорбційного шару і визначається виразом:

$$t = \sigma \frac{W}{W_m}, \qquad (2.28)$$

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* має вигляд лінії, екстраполяція якої до

перетину з віссю $V$ дає можливість визначити об'єм мікропор, а за тангенсом кута нахилу розрахувати площу поверхні мезопор.

Для отримання розподілу мезопор за розміром використовується метод Баретта-Джойнера-Халенди (BJH), мікропор – метод Дубініна-Радушкевича. Розподіл пор за розмірами, як правило, визначають з ізотерми десорбції, оскільки вона для того ж об'єму газу дає менший відносний тиск, тобто використовується менше енергії. Таким чином, ізотерма десорбції ближча до істинної термодинамічної рівноваги. Розрахунок розмірів мезопор проводиться за допомогою рівняння Кельвіна для пор циліндричного вигляду:

$$r_m = \frac{-2\gamma V_L}{RT \ln\left(p / p_0\right)}, \tag{2.29}$$

де $\gamma$ – поверхневий натяг азоту в точці кипіння (8,85 $10^7$ Дж/см$^3$ при 77 К), $V_L$ – молярний об'єм рідкого азоту (34,7 см$^3$/моль), $T$ – температура кипіння азоту (77 К), $p/p_0$ – відносний тиск азоту, $R$ – молярна газова стала, $r_m$ – радіус пор за Кельвіном [118].

Оскільки перед початком конденсації має місце адсорбція на стінках пор, то $r_m$ не є істинним радіусом пор, тим більше, що при десорбції адсорбований шар залишається на стінках при випаровуванні. Істинний радіус пор обчислюється згідно з рівнянням:

$$r_p = r_m + t, \tag{2.30}$$

де $t$ – товщина адсорбованого шару. Статистичну величину $t$ можна вважати рівною 3,54 ($V_{ads}/V_m$), де 3,54 Å – товщина молекулярного шару азоту, а $V_{ads}/V_m$ – відношення об'єму адсорбованого азоту при цьому відносному тиску до об'єму, необхідного для створення суцільного моношару на непористому зразку такого ж складу [119].

Середній радіус пор визначається за формулою:

$$r_n = \frac{2V_p}{S_{BET}} \tag{2.31}$$

Характеристики пористої структури (площу поверхні і загальний об'єм пор) ПВМ визначали на основі ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння (77 K) на приладі Quantachrome Autosorb Nova2200e. Перед вимірюваннями зразки дегазували при 180 °C протягом 18 год. Площу питомої поверхні ($S_{BET}$ м$^2$/г) визначали багатоточковим методом BET в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $P/P_0$ = 0,050…0,035. Загальний об'єм пор ($V_{total}$, см$^3$/г) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0$ ~ 1,0. Об'єм мікропор ($V_{micro}$, см$^3$/г), величини питомих поверхонь мікро- ($S_{micro}$, м$^2$/г) і мезопор ($S_{mezo}$, м$^2$/г) знаходили, використовуючи t-метод, метод BJH та теорію DFT.

Варто зазначити, що аналіз та синтез отриманих результатів в галузі структурних характеристик ПВМ, кінетики процесів газифікації вуглецевовмісних прекурсорів, а також теорії адсорбції є ключовим фактором створення та застосування функціональних ПВМ.

## 2.8 Методика дослідження сорбційних властивостей вуглецю

Методика визначення активності ПВМ за індикатором чи йодом належить до статичних методів вимірювання активоності сорбентів і використовується для дослідження пористих матеріалів з широким розподілом пор за розмірами. Для оцінки адсорбційних властивостей використано методику визначення ємності за барвником метиленовим блакитним ($А_{МБ}$, мг/г) та метиловим оранжевим ($А_{МО}$, мг/г) [120]. Значення оптичної густини отриманих розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра ULAB UV 102, використовуючи світлофільтр з довжиною хвилі 400 нм, в кюветах з довжиною оптичного шляху 10 мм. Залишкову масову концентрацію індикатора визначали в порівнянні з попередньо отриманим градуювальним графіком [121].

Адсорбційну активність вуглецю за індикатором в міліграмах на 1 г продукту розраховували за формулою $A = \frac{(C_1 - C_2 K) \cdot 0,025}{m}$, де $C_1$ – масова

концентрація вихідного розчину індикатора, мг/дм$^3$; $C_2$ – масова концентрація розчину після контактування з активованим вуглецем, мг/дм$^3$; К – коефіцієнт розбавлення розчину; 0,025 – об'єм розчину індикатора, взятого для освітлення, дм$^3$; m – маса наважки активованого вуглецю, г [120]. За результат аналізу було прийнято середнє значення двох незалежних обчислень, абсолютне відхилення між якими не перевищувало 10 мг на 1 г продукту.

Так як процес фізичної адсорбції ускладнюється іонним обміном (отримані зразки можна охарактеризувати як іонно-обмінні), цей метод використовується тільки для вуглеців з великою питомою площею та широким розподілом пор за розмірами. Визначення сорбційної ємності по йоду ($А_й$, мг/г) визначали за його здатністю поглинати з водних розчинів згідно з ГОСТом [122].

Досліджуваний зразок поміщали в конічну колбу, в яку добавляли водний розчин адсорбтиву (100 мл 0,1н розчину йоду) і збовтували протягом 15 хв для йоду. Концентрацію йоду визначали прямим титруванням 0,1М розчином тіосульфату натрію. Отримані вуглецеві матеріали контролювалась також визначенням адсорбційної активності за йодом формулою:

$$A = \frac{(V_1 - V_2) * 0.0127 * 100 * 100}{10 * m}, \quad (2.32)$$

де $V_1$ – об'єм розчину тіосульфату натрію, використаний на титрування 10 см$^3$ розчину йоду в йодистому калію, см$^3$; $V_2$ - об'єм розчину тіосульфату натрію, використаний на титрування 10 см$^3$ розчину йоду в йодистому калію після обробки вуглецем, см$^3$; 0,0127 – маса йоду, співмірна 1 см$^3$ розчину тіосульфату натрію концентрації 0,1 моль/дм$^3$, г; 100 – об'єм розчину йоду в йодистому калію, взятий для висвітлення вуглецем, см$^3$; m – маса наважки вуглецю, г. За результат аналізу було прийнято середнє значення двох незалежних обчислень, абсолютне відхилення між якими не перевищувало 10 мг на 1 г продукту.

## ВИСНОВКИ ІІ РОЗДІЛУ

1. Наведено спосіб отримання пористого вуглецевого матеріалу з наступною хімічною активацією та представлено методику виготовлення електрохімічних комірок на основі отриманих активованих вуглеців.

2. Застосування методів малокутового рентгенівського розсіювання та низькотемпературної адсорбційної порометрії дає можливість отримати взаємодоповнюючу та достовірну інформацію про стан поверхні, структуру, морфологію та розподіл пор за розмірами в активованому вуглеці.

3. Одними з найбільш інформативних методів дослідження електрохімічних систем конденсаторного типу є хронопотенціометрія та циклічна вольтамперометрія, які забезпечують досить точне вимірювання таких енергетичних параметрів як питома ємність, опір постійного струму чи кулонівська ефективність. Крім того, метод потенціодинамічного циклювання дозволяє визначати електродні потенціали, при яких відбувається розкладання електроліту, взаємодія з поверхневими функціональними групами та інше.

4. Імпедансна спектроскопія дає найбільш повну та вичерпну інформацію про кінетику утворення подвійного електричного шару на межі розділу електрод/електроліт.

5. Поєднання методів ІЧ-спектроскопії та комбінаційного розсіювання з комплексом електрохімічних досліджень дозволяє встановити вплив стану поверхні вуглецевого матеріалу на його електропровідність і питому ємність.

6. Методика сорбційних вимірювань ґрунтувалась на вимірюванні адсорбційної активності досліджуваних матеріалів за барвниками, що належать до статичних методів досліджень.

# РОЗДІЛ ІІІ.
# СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЮ

## 3.1 Критерії вибору вихідного матеріалу та умов отримання активованих вуглеців

На сьогоднішній час для отримання пористих вуглецевих матеріалів найчастіше використовують методи хімічної активації природної вуглецевовмісної сировини. Варто зазначити, що властивості отриманих матеріалів істотно залежать від співвідношення КОН/прекурсор та самої природи вихідної сировини. Наявність поверхневих функціональних груп в структурі вуглецю, стабільних радикалів і фрагментів, що володіють донорно-акцепторними властивостями визначає характер реакцій взаємодії вуглецю з хімічними реагентами [123]. В [124] показано, що обробка активованого вуглецю водними розчинами кислот та лугів впливає на масовий вихід рідких та газоподібних продуктів. Тому для створення високоефективних електродних та сорбційних матеріалів необхідно дослідити вплив співвідношення реагент/вуглець на масовий вихід ПВМ, його питому поверхню та електрохімічні властивості.

Досліджуваний ПВМ отримувався методом термоокислюючої модифікації матеріалів рослинного походження у кілька етапів [125, 126, 127]. Вихідна сировина карбонізувалась в закритій печі в інтервалі температур 300-900 ºС. Основне завдання карбонізації – максимально покращити питомий вміст вуглецю, видалити летючі компоненти із вуглецевої матриці, створити пористий матеріал з достатньо великою поверхнею та розвиненою пористістю. При карбонізації матеріалу практично неможливо отримати оптимальний розподіл пор за розмірами. Тому, потрібна додаткова обробка матеріалу така як, наприклад, активація. Для цього отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався та змішувався з гідроксидом калію у

різних масових співвідношеннях. Отримана вуглецева маса перемішувалась протягом 1-2 год, нагрівалась в аргоновій атмосфері до 900 ºС та піддавалась ізотермічній витримці. Зразки піддавались хімічному промиванню від мінеральних домішок та золи в соляній кислоті та промивці в дистильованій воді до нейтрального pH і висушувались в сушильній шафі до постійної маси.

## 3.2 Термогравіметричний аналіз вихідної сировини

З метою з'ясування впливу на рослинний прекурсор високих температур і протікаючих при цьому хімічних (розклад, дегідратація та ін.) та фізичних перетворень (поліморфних переходів, плавлення і т.д.) був проведений термічний аналіз шкарлупи абрикоса. Термічні перетворення вихідного матеріалу досліджували на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) в режимі лінійного нагріву з швидкістю10 $^{o}$C/хв в температурному інтервалі 25 ÷ 1000 °C. Зміна маси зразка під час нагрівання визначалася з точністю$10^{-6}$кг, шум ДТА-сигналу становив менше 50 нВ. У якості порівняльного еталону використовували порожній тигель із $Al_2O_3$. Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням чи виділенням енергії. Зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання представлена кривою ТГ, швидкість зміни маси – кривою ДТГ, зміна ентальпії – кривою ДТА.

Аналіз термогравіметричної залежності (рис.3.1) показав, що при нагріванні зразка з однаковою швидкістю нагріву відбувається повне вигорання при температурі, близькій до 900 °C. Термічні зміни, що спостерігаються на кривій ДТГ у вигляді мінімуму включають в себе ендотермічний ефект дегідратації та пластифікації лігніну при температурі 130°C. При цьому, варто зазначити, що при нагріванні контрольного та експериментального зразка до температури 200 °C з швидкістю 10 °C/хв

втрата маси наважки шкарлупи абрикоса не перевищує 10-12 %. Розклад вихідної сировини рослинної клітковини відбувається одночасно із процесом дегідратації в інтервалі температур 120-140 °С. Наступне невелике горизонтальне плато при температурах 170-210°С вказує на стійкість вибраного прекурсора в даному діапазоні температур і відсутності яких-небудь значних хімічних реакцій.

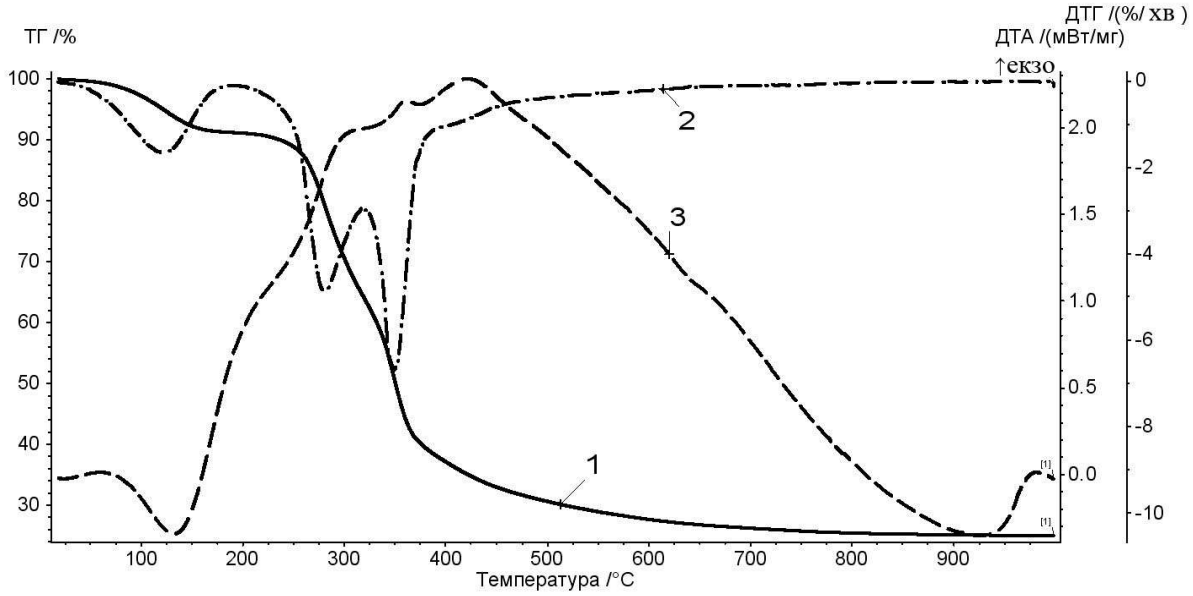



Рис. 3.1. Термограма подрібнених кісточок абрикосів (1 – зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання (ТГ), 2 – швидкість зміни маси (ДТГ), 3 – зміна ентальпії (ДТА)

Аналіз ТГ-кривої показує, що при температурах від 25 °С до 350 °С втрата маси вихідної сировини внаслідок нагрівання становить 60 % від початкової маси внаслідок екзотермічного розкладу лігноцелюлозних компонентів шкарлупи абрикоса. В процесі термічної обробки рослинної клітковини в інтервалі температур від 210 до 380 °С спостерігається виділення великої кількості летких речовин (CO, $CO_2$ ) а також органічних летких сполук, які утворюються в результаті розкладу абрикосових кісточок. Одночасно з цим процесом протікає процес, що супроводжується зростанням вмісту вуглецю, який при температурах обробки вище 600 °С в матеріалі досягає 85 % від загальної маси зразка.

В ході дослідження параметрів фазових перетворень на кривій ДТА були виявлені ендо- та екзотермічні ефекти, пов’язані із термічним розкладом целюлози. Як відомо, процес розкладу целюлози відбувається без плавлення, що призводить до формування вуглецевмісного залишку. Під час ароматизації целюлози можна виділити такі чотири основні етапи. На перших етапах видаляються фізично адсорбовані молекули води в інтервалі 80-140 °С, про що свідчить ендотерміка в даному діапазоні температур. Десорбція води сприяє зростанню порядку в базисній площині. У подальшому, структурна вода відділяється від целюлози у вигляді водневого та гідроксильного заміщувачів внаслідок термічної індукції. Такий процес дегідратації носить внутрішньо молекулярний характер. Основні термічні зміни целюлозної структури протікають на третьому етапі при температурі вище 150 °С. Термічне розчеплення С-О та С-С зв’язків відбувається при температурах 150-500 °С і призводить до формування смол та вуглецевмісних залишків. Вважається, що утворення смоли пов’язане з левоглюкозаном оскільки після піролітичних процесів розкладу целюлоза деполяризується шляхом від’єднання глікозидних зв’язків та наступного перегруповування целюлозних залишків, що призводить до утворення левоглюкозана і, відповідно, смол. Незважаючи на те, що смолиста складова достатньо складна суміш, основна складова була ідентифікована і це саме дегідратована целюлоза [128]. Остаточний розклад всіх глюкозних залишків відбувається при температурах, вище 500 °С. У діапазоні температур 650-900 °С процеси поліконденсації тривають з втратою кисню, водню, азоту та сірки. При температурах 650-800 °С триває карбонізація матеріалу та перетворення вуглецевої матриці, а саме, трансформація напівкоксової структури у кокс.

## 3.3 Вплив умов карбонізації та хімічної активації на фізико-хімічні зміни у активованому вуглеці

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів проводили методом ізотермічної адсорбції азоту при температурі кипіння азоту, T = -196°C, на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували в потоці гелію при 180°C впродовж 20 годин. Типові ізотерми адсорбції/десорбції азоту для ПВМ представлені на рис. 3.2. При зростанні відсоткового вмісту КОН спостерігається збільшення об'єму сорбованого $N_2$, за рахунок розблокування пор атомами калію. Величина сорбованого азоту практично є однаковою для всіх досліджуваних матеріалів. Ізотерми належать до ізотерм, які характерні для багатошарової адсорбції в мезопорах матеріалів органічного походження. Для всіх зразків спостерігається петля гістерезису типу H4 за класифікацією IUPAC при відносному тиску ~ 0,5 [117]. Зростання адсорбційної гілки ізотерми поблизу $P/P_0 = 1$ викликано багаторазовими процесами конденсації та випаровування в мезо- та макропорах при доступі азоту.

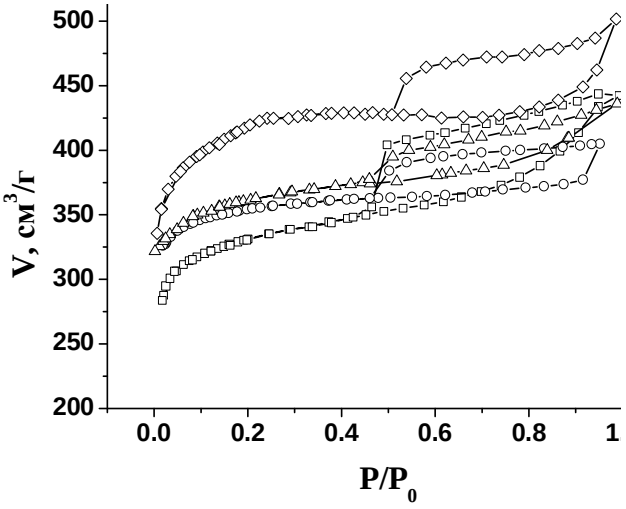



Рис. 3.2. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для матеріалів з різним вмістом КОН: С31 -□-, С32 -○-, С33 - Δ -, С34 -◊-

Аналіз ізотерм адсорбції дозволив визначити питому площу поверхні, загальний об'єм пор та розподіл пор за розмірами для ПВМ [117]. З аналізу отриманих даних видно, що збільшення кількості КОН при хімічній активації призводить до покращення структурно-адсорбційних характеристик ПВМ, які істотно впливають на ємнісні можливості досліджуваних зразків. Так, величина питомої поверхні для вуглецевого матеріалу С34 становить 1608 $м^2/г$, а сумарний об'єм сягає майже 0,78 $см^3/г$. Однак, ємність виготовлених ЕК на основі такого матеріалу не показує найвищих значень в порівнянні із зразком С31, який характеризується ємністю 160 Ф/г. Така невідповідність пов'язана з тим, що матеріал активований КОН у співвідношенні 1:1 володіє високорозвиненою мезопористою поверхнею і саме пори з середнім діаметром 2,2 нм вносять основний вклад.

*Таблиця 3.1*

**Параметри пористої структури досліджуваних зразків**

| Зразок | $S_{BET}$, $м^2/г$ | $S_{DFT}$, $м^2/г$ | $S_{micro}$, $м^2/г$ | $V_{micro}$, $см^3/г$ | $S_{meso}$, $м^2/г$ | $V_{total}$, $см^3/г$ | $d_{сер}$, нм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| С31 | 1313 | 1196 | 1067 | 0,438 | 246 | 0,6844 | 2,213 |
| С32 | 1334 | 1292 | 1215 | 0,498 | 119 | 0,5837 | 1,744 |
| С33 | 1414 | 1346 | 1289 | 0,508 | 125 | 0,638 | 2,09 |
| С34 | 1608 | 1579 | 1426 | 0,546 | 182 | 0,7743 | 1,994 |

Як видно з таблиці, для всіх зразків для більшої достовірності результатів величини загальної площі були отримані двома методами: багатоточкового BET-методу та DFT-методу. Серед багатьох методів, які використовуються для аналізу мікропористих матеріалів, широке застосування отримав DFT-метод, який використовує для розрахунку фундаментальні молекулярні параметри, що характеризують взаємодію газ-

газ (газ-рідина) і газ-тверде тіло в адсорбційній системі в припущенні, що всі пори мають щілиноподібну форму.

Одним із фундаментальних параметрів, що характеризують внутрішню структуру вуглецевих матеріалів, є розподіл пор за розмірами. Враховуючи, що основу питомої поверхні формують пори різних розмірів (мікро-, мезо-пори), був використаний метод ізотерм десорбції азоту. На рис. 3.3 подані розподіли пор за діаметром для ПВМ з різним процентним вмістом КОН.

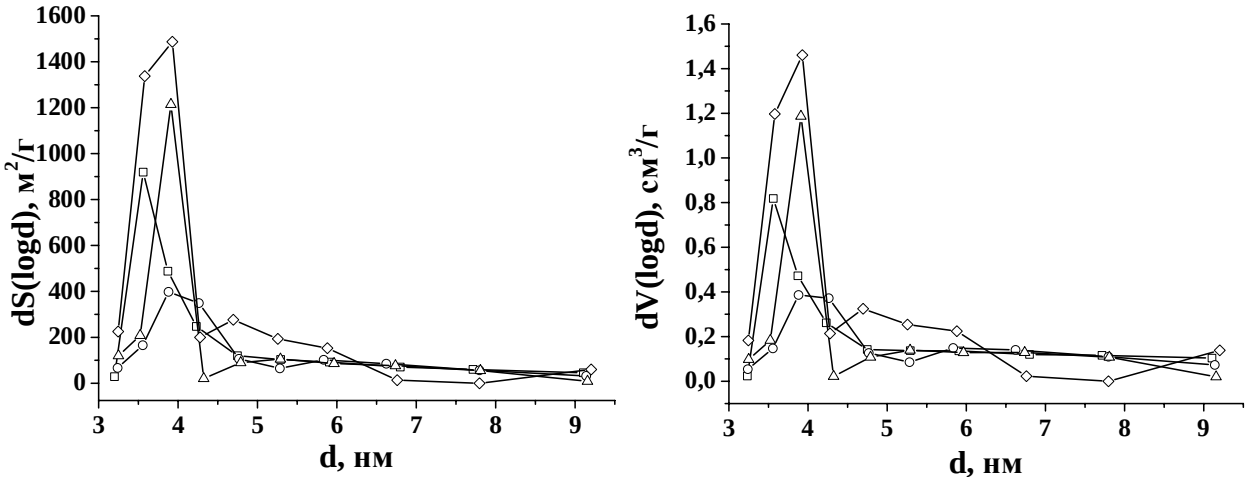
Розподіл пор за об’ємом знаходимо за допомогою рівняння Кельвіна для капілярної конденсації

$$RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)=\frac{-2\gamma V\cos\theta}{r} \qquad (3.1)$$

де $\gamma$ – поверхневий натяг рідини, $V$ – молярний об'єм, $\theta$ – крайовий кут змочування і R – універсальна газова стала. В [117] припускають, що адсорбція відбувається шляхом утворення адсорбційного шару на стінках пори з товщиною $r$ та капілярною конденсацією в центрі. Таким чином, радіус пори визначається як

$$r_p=t-\frac{2\gamma V\cos\theta}{RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \qquad (3.2)$$

Проаналізувавши отримані залежності бачимо, що всім зразкам характерний пік в околі 3,5-4,5 нм. На рис. 3.3 наглядно видно, що оптимальним співвідношенням між вуглецевим матеріалом та лугом є пропорція ¼, оскільки саме для зразка С34 інтенсивність піку є найбільшою а сам максимум зсувається в область більших діаметрів пор. Тобто, такий хімічний вплив позитивно впливає на структурні параметри вуглецю.




а) б)

Рис. 3.3. Диференціальні криві розподілу площі (а) та об’єму (б) пор за діаметром для зразків: С31 -□-, С32 -○-, С33 - Δ -, С34 -◊-

Вибір температур карбонізації та активації вихідної сировини обумовлений тим, що основні процеси розкладу (піроліз) та перша карбонізація вихідної твердофазної речовини відбуваються в інтервалі температур 300 ÷ 900 °С. Підтвердженням цього є дані термогравіметричних досліджень (рис. 3.1). Аналіз ТГ-кривої показує, що при температурах від 25°С до 350 °С втрата маси вихідної сировини внаслідок нагрівання становить 60 % від початкової маси внаслідок вигорання органічних сполук та випаровування води.

Подібний вплив температури на параметри пористої структури вуглецю спостерігався при отриманні адсорбентів із бурого вугілля [129] а також у роботах інших дослідників при карбонізації вуглецевовмісної сировини рослинного походження [130]. Наявність максимумів на рис. 3.1 (крива 3-ДТА), очевидно, може бути пояснено тим, що при температурах 250-450 °С виділяється основна кількість летких сполук, внаслідок чого відбувається розвиток пористості (в основному мікропор з ефективними радіусами від 0,3 до 0,4 нм), а значить, і значний ріст питомої поверхні. Вище 750-800 °С відбувається виродження вузьких мікропор шляхом їхнього злиття, внаслідок чого об’єм пор, а, відповідно, і їх поверхня зменшується.

На основі отриманих результатів та літературних даних [131] отриманий наступний хімізм карбонізації вихідної сировини. Враховуючи, що основними її компонентами є целюлоза, геміцелюлоза та лігнін [128], можна стверджувати, що утворення карбонізатів відбувається в результаті їх термічного розкладу. При цьому на першому етапі піролізу (150-350 °С) проходить розкладання найменш стабільних сполук – пентозанів (основних складових геміцелюлоз) з виділенням у газову фазу води, кисневмісних газів та кислот (мурашиної і оцтової).

Враховуючи кристалічну структуру глюкози та наявність водних зв'язків у її структурі, розкладання відбувається в інтервалі 325-375 °С. При розкладанні лігніну утворюються метанол та фенольні продукти (фенол, крезол та їх метилензаміщені похідні).

При подальшому підвищенні температури перераховані вище процеси сповільнюються. У діапазоні температур 650-900 °С процеси поліконденсації тривають з втратою кисню, водню, азоту та сірки. При температурах 650-800 °С триває карбонізація матеріалу та перетворення вуглецевої матриці, а саме, трансформація напівкоксової структури у кокс. При цьому вміст вуглецю в матеріалі досягає 85 %.

Процес отримання ПВМ хімічною активацією включає три основні етапи: перший – обробка карбонізованого вуглецю лугом; другий – нагрівання лужно-вуглецевої маси до температури 900 °С; і третій етап – ізотермічна витримка протягом 20 хвилин.

На рис. 3.4 представлені типові ізотерми адсорбції/десорбції азоту для досліджуваних вуглецевих матеріалів. Вони належать до ізотерм, які характерні для багатошарової адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного походження. Для всіх зразків спостерігається петля гістерезису типу H4 за класифікацією IUPAC [117], яку пов'язують із сорбційними процесами у вузьких порах.

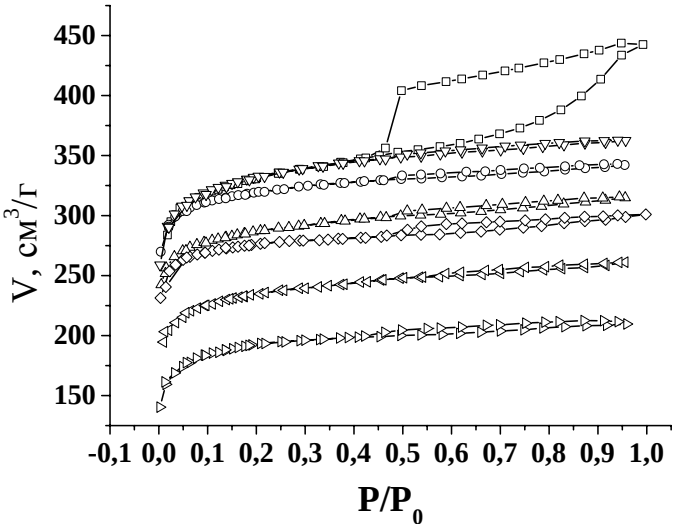



Рис. 3.4. Ізотерми адсорбції азоту вуглецевих зразків: – С31 -□-; С41-○-, С51 -Δ-, С61 -▽-, С71 -◁-, С81 -◊-, С91 -▷-

Ізотерми сорбції, отримані для зразків С4 – С9 характерні для типових мікропористих матеріалів. Такий тип ізотерм пов'язують із сорбційними процесами, що відбуваються переважно у вузьких мікропорах. Для зразка С3 спостерігається значний гістерезис, пов'язаний із процесом сорбування азоту у пори мезорозмірів. Матеріал С3 характеризується площею мезопор, втричі більшою в порівнянні з іншими вуглецями.

Аналіз ізотерм сорбції дав можливість визначити параметри пористої поверхні вуглецевих матеріалів після хімічної модифікації та температурної обробки (табл. 3.2.). Порівнюючи результати, отримані методом Брунауера-Еммета-Теллера (BET), чітко простежуються два максимуми зростання активної площі матеріалу при температурах 300 °С та 600 °С. Подальше підвищення температури карбонізації веде до зменшення питомої поверхні і для зразка С9 становить всього 721 $м^2/г$. Характер зміни загального об'єму пор також різний. Для зразка С3 він найбільший і дорівнює 0,68 $см^3/г$, вуглецеві матеріали С5 і С7 володіють практично однаковими об'ємними значеннями. З даної групи випадає зразок С6, який володіючи середніми значеннями загального об'єму пор (0,555 $см^3/г$) має перевагу у мікрооб'ємі перед усіма іншими зразками.

*Таблиця 3.2*

**Основні характеристики пористої структури активованого вуглецю**

| Зразок | $S_{BET}$, м$^2$/г | $S_{DFT}$, м$^2$/г | $S_{micro}$, м$^2$/г | $S_{meso}$, м$^2$/г | $V_{micro}$, см$^3$/г | $V_{total}$, см$^3$/г |
|---|---|---|---|---|---|---|
| С3 | 1313 | 1196 | 1067 | 246 | 0,438 | 0,6844 |
| С4 | 1188 | 1303 | 1148 | 40 | 0,4691 | 0,5207 |
| С5 | 1068 | 1216 | 1018 | 50 | 0,4164 | 0,4697 |
| С6 | 1213 | 1332 | 1160 | 53 | 0,4768 | 0,555 |
| С7 | 1042 | 1214 | 984 | 58 | 0,3981 | 0,4656 |
| С8 | 837 | 894 | 804 | 33 | 0,3299 | 0,404 |
| С9 | 721 | 731 | 692 | 29 | 0,2729 | 0,3173 |

Залежності площі вуглецю від температури мають хвилеподібний характер. Із підвищенням температури активації загальна площа пор зменшується. Незначне збільшення активної площі вуглеці спостерігається для матеріалу С6. Це пов’язано із тим, що при задовільних значеннях сумарного об’єму пор (0,555 см$^3$/г) відбувається незначне збільшення об’єму мезопор та в порівняні із зразками С4 та С5.

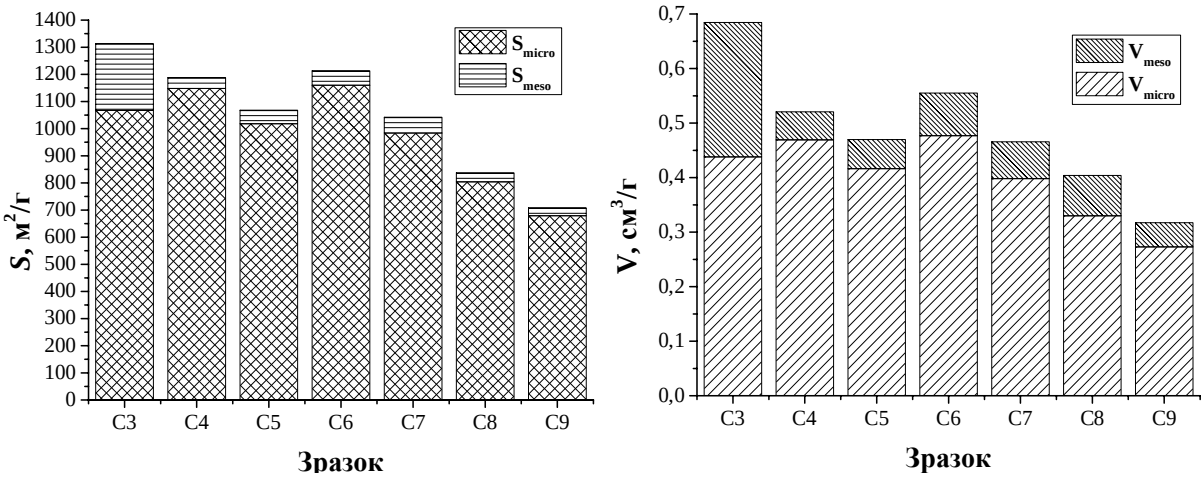



Рис. 3.5. Гістограми порівняння питомих площ поверхонь (*а*) і об'ємів пор (*б*) вуглецевих матеріалів

Максимальний сумарний об'єм пор 0,6844 $см^3/г$, який забезпечується як мікропорами так і мезопорами характерний для зразка С3. Даний матеріал характеризується розвиненою мікропористою структурою та мезопорами, які відіграють роль транспортних каналів для потрапляння адсорбату в мікропори.

## 3.4 Морфологія поверхні вуглецевих матеріалів в залежності від умов його одержання

Для вивчення структурних змін пористих вуглецевих матеріалів необхідно насамперед володіти інформацією про структуру (форма, розмір, тип) пор, які виникають у даних матеріалах внаслідок технологічних режимів та процесів при їх отриманні. Трансформація структури поверхні вуглецевого матеріалу проходить як під час карбонізації, так і на стадії хімічної активації. При цьому варто зазначити, що властивості вуглецю залежать від природи вуглецевовмісної сировини та співвідношення КОН/прекурсор.

Піроліз вуглецю в присутності лугу змінює морфологію поверхні зразків. При отриманні ПВМ використання лужних агентів (наприклад, КОН, NaOH) стало додатковим способом формування пористої структури в

досліджуваних матеріалах завдяки лужуванню мінеральних складових, що знаходяться у вихідній сировині, розкриттю нових пор.

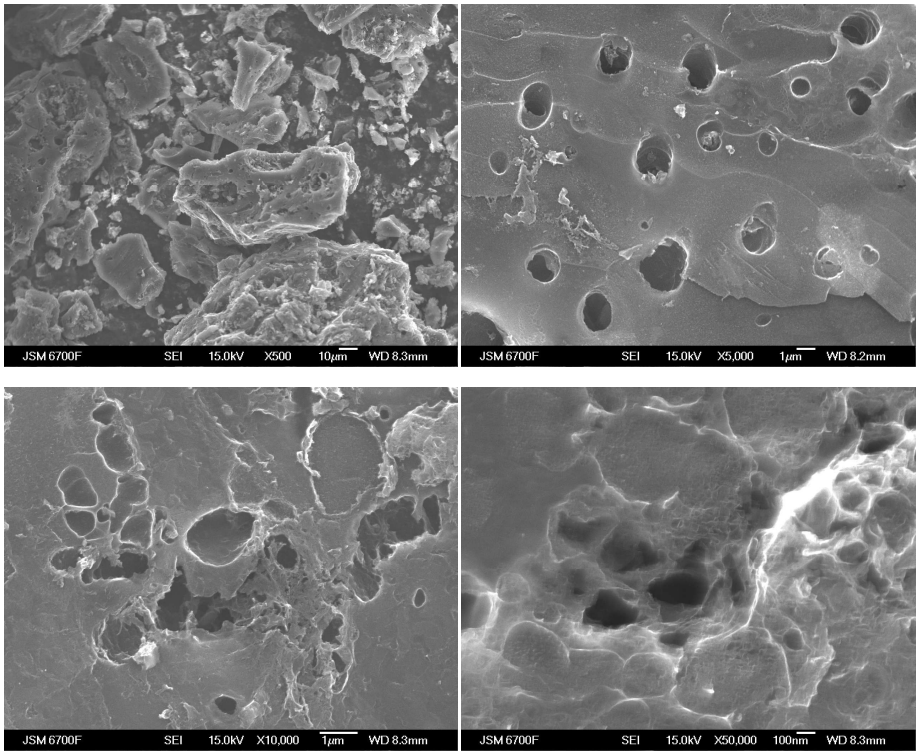


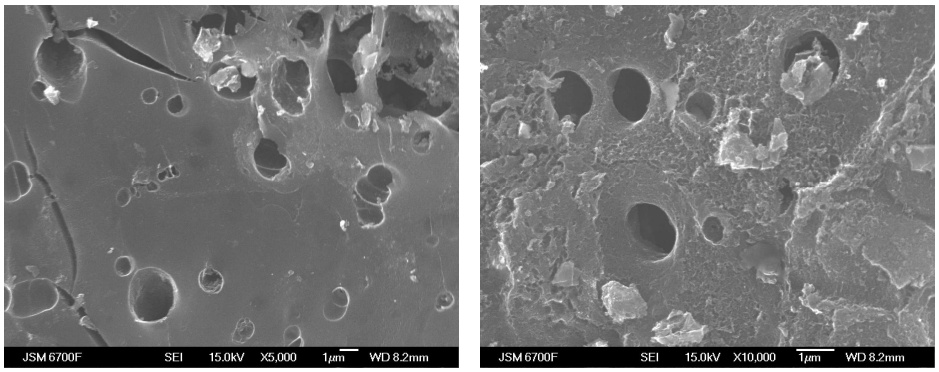

Рис. 3.6. СЕМ зображення поверхні пористого вуглецевого матеріалу

На рис. 3.6 представлені мікрофотографії при різних збільшеннях, отримані методом скануючої електронної мікроскопії, вуглецевих матеріалів, які володіють мезо- та переважно мікропористою структурою. На зображеннях чітко видно поверхневі мікротріщини та наявність круглих або овальних транспортних пор розмірами 0,4-4 мкм. По всій поверхні спостерігаються включення білого кольору, пов’язані із залишками золи та продуктів взаємодії гідроксиду калію з вуглецевим матеріалом. У структурі матеріалу присутні також голкоподібні та волокнисті включення, які мають вигляд розмитих кілець.

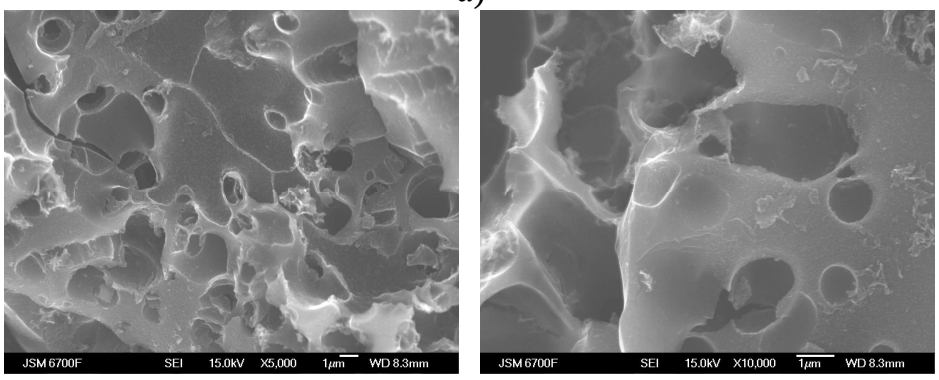
З метою дослідження впливу кількості лугу на структурно-адсорбційні властивості досліджуваних зразків проводилась хімічна активація гідроксидом калію. На рис. 3.7 представлені мікроскопічні зображення досліджуваних зразків при різних співвідношеннях С/КОН. Видно, що

введення лугу сприяє утворенню великої кількості пор та формуванню губчатої структури вуглецю.

При низьких концентраціях лугу первинна карбонізація практично не порушує морфологію вихідної сировини (рис. 3.7, а), однак зростання концентрації гідроксиду калію призводить до деградації целюлози та її переміщення з об'єму частинки на поверхню, що в свою чергу впливає на пористу структуру вуглецевого матеріалу після нагрівання матеріалу в аргоновій атмосфері до 850-920 ºС і витримці протягом 20 хвилин. При розгляді внутрішньої поверхні видно, що матеріал пронизаний великою кількістю пор.




а)




б)

Рис. 3.7. Мікроструктура поверхні зразка а) С52, б) С54

З рис. 3.7 видно, що матеріал С54 має більш зруйновану поверхню, тобто при збільшенні концентрації КОН відбуваються інтенсивні зміни поверхневої структури. Отримані результати дають можливість припустити, що коли в каркасі вуглецевого матеріалу з'являється "вільний" луг, то відбувається розвиток поверхні, зумовлений реакціями лугу з фрагментами

каркасу: гетероліз *C-O* і поляризованих *C-C* зв'язків [146], розчеплення *O*- та *S*-вмісних гетероциклів [147]. Всі ці процеси проходять із виділенням водню та метану і сприяють інтенсивному розвитку мікропористої структури за рахунок збільшення кількості та об'єму пор.

Використання гідроксиду калію як активуючого агента в процесі хімічної активації сировини рослинного походження дозволяє отримати матеріал з характерною пористою структурою, мереживною морфологією текстури. Фотографії скануючої електронної мікроскопії зразка, отриманого карбонізацією сировини рослинного походження та хімічною активацією гідроксидом калію у співвідношенні 1:3 представлено на рис. 3.8. Наявність достатньої кількості пор на поверхні слугує відмінною транспортною системою для матеріалу, по каналам якої сорбовані речовини потраплятимуть у мікро- чи мезопори з рідкої чи газоподібної фази.

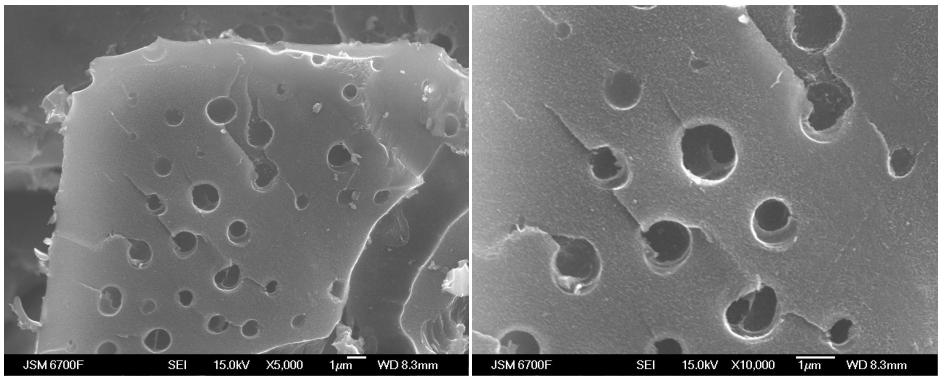
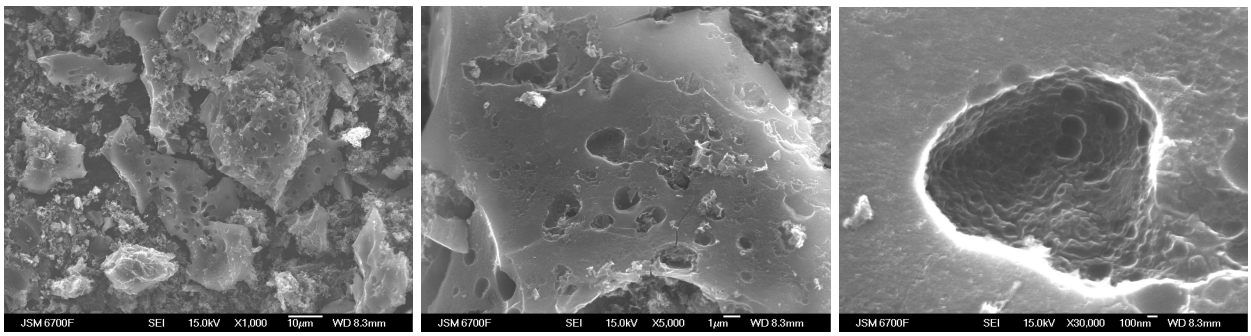



Рис. 3.8. Морфологія поверхні зразка С53

На рис. 3.9 показані мікрофотографії СЕМ вуглецевого матеріалу С54, отриманого із фруктових кісточок абрикосів при різних збільшеннях. Загальний вигляд матеріалу має наступні морфологічні особливості: при невеликому збільшенні матеріал характеризується пухкою, з великою кількістю мікропор структурою.




а) б) в)

Рис. 3.9. СЕМ зображення зразка, отриманого на основі кісточок абрикосів: а – ×1000; б – ×5000; в – ×30000

При збільшенні до ×5000 (рис. 3.9, б) на поверхні та навколо видні чіткі вкраплення світлого кольору, пов’язані із залишками хімічного активатора після відмивання дистильованою водою. Подальше збільшення (>×30000) показало наявність у ПВМ пор, які у свою чергу пронизані цілим ансамблем заглибин та субмікропор.

Як видно із зображень СЕМ, карбонізація вихідної сировини та хімічна модифікація дозволяє отримати розвинену поверхню з великою пористістю. Висока сорбційна здатність визначається пористою структурою сорбентів, а також хімічною взаємодією із функціональними групами, що присутні у вуглецевих матеріалах.

## 3.5 Пориста структура вуглецевих матеріалів

Метод фрактального аналізу є ефективним засобом для опису геометричних і структурних властивостей фрактальних поверхонь і пористих структур [132, 133]. Фрактальна розмірність – число, що характеризує задані властивості речовини. Існують два традиційні визначення для опису фрактальності пористого матеріалу – фрактальна розмірність пор [134, 135, 136] і фрактальна розмірність поверхні [137, 138]. Перша фрактальна розмірність відображає нерегулярність у розподілі пор: чим більшим є значення фрактальної розмірності пор, тим вужчим є розподіл пор за розмірами, поведінка

якого описується степеневим законом. Значення фрактальної розмірності 2 і 3 відповідає пористому матеріалу, який володіє однорідним розподілом пор за розмірами та матеріалу, який характеризується порами однакового розміру. З іншого боку, друга фрактальна розмірність характеризує нерегулярність поверхні пор: чим більшим є значення фрактальної розмірності поверхні, тим більш шорсткою є поверхня пор. Значенням фрактальної розмірності поверхні володіє матеріал з ідеально гладкою поверхнею.

При дослідженні ПВМ застосовують комп'ютерне моделювання профілів МКРР, використовуючи метод глобальних уніфікованих експонентційно-степеневих функцій, розроблений Бьюкейджем [139]. Аналіз даних дозволяє з'ясувати закономірності структурних змін внаслідок хімічної і термічної модифікації. Криві малокутового розсіювання для фрактально-організованих матеріалів можуть мати два і більше степеневих режими зміни інтенсивності від хвильового вектора. Відповідно до числа степеневих режимів розрізняють декілька структурних рівнів, які обрізані зверху експоненційними режимами розсіювання за Гіньє і розглядають окремі внески від кожного структурного рівня в загальну функцію розсіювання. Метод Бьюкейджа дозволяє виконувати ефективну діагностику наносистем шляхом моделювання розсіювання багаторівневими фрактальними структурами [139, 140]. Наближення кривих моделювання до експериментальних визначають наступні структурні параметри: тип фрактальних кластерів (масові або поверхневі) та їх розміри, фрактальна розмірність і число первинних частинок нижчого рівня в фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня.

Вимірювання спектрів малокутового розсіяння проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-Kα випромінюванні, *(λ=1,5418 A)* 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 $A^{-1}$ ($s = \frac{4\pi}{\lambda} sin(\vartheta)$ – хвильовий вектор, $\vartheta$ – половина кута розсіяння. Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню детектора $(\Delta 2\theta)_d$=0,02$^o$. З метою виключення впливу первинного пучка та фонового розсіяння на інтенсивність розсіяння використовували наступне співвідношення:

$$I^*(2\vartheta) = (1/K)\cdot\{K\cdot I_{\text{exp.}}(2\vartheta) - I_o(2\vartheta)\}, \tag{3.3}$$

де $I^*(2\vartheta)$ – істинна інтенсивність розсіяння, $I_{\text{exp.}}(2\vartheta)$ – експериментальна інтенсивність розсіяння, $I_o(2\vartheta)$ – розподіл інтенсивності первинного пучка, $K = \frac{I_o(0)}{I_{\text{exp}}(0)}$ – коефіцієнт поглинання зразка, виміряний при нульовому положенні детектора $2\vartheta = 0^o$). В отримані криві інтенсивності розсіяння внесена колімаційна поправка на висоту та ширину приймальної щілини детектора.

Визначення реальної густини матеріалів ($\rho_m$) ґрунтується на вимірюванні поглинання рентгенівських променів зразком при нульовому положенні детектора ($s$=0).

Відомо, що інтенсивність випромінювання, що проходить через зразок товщиною $d$ визначається наступною формулою:

$$I = I_o \exp(-\mu\rho_m d), \tag{3.4}$$

де $\mu$ – масовий коефіцієнт поглинання (для вуглецю $\mu$ = 5,5 см$^2$/г), $I_o$ – інтенсивність первинного пучка. Для визначення реальної густини матеріалу отримуємо формулу:

$$\rho_m = \frac{\ln(\frac{I_o}{I})}{\mu d} \tag{3.5}$$

Таким чином, провівши вимірювання інтенсивності первинного пучка у відсутності зразка ($I_0$) та зі зразком ($I$), можна визначити густину матеріалу та відповідно його пористість, використовуючи формулу:

$$w = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_x}, \tag{3.6}$$

де $\rho_x = 1{,}9\ \text{см}^2/\text{г}$ – структурна густина зразка. Результати вимірювань густини зразків та частки пористого об'єму в залежності від температури активаційної обробки наведено на рис. 3.10.

Для визначення питомої площі поверхні пор проводили аналіз вихідних кривих інтенсивності розсіяння $J(s)$. Для щілинної колімаційної системи справедливе асимптотичне наближення Порода:

$$\ln\{s^3 J(s)\} = \ln K_p + \sigma^2 s^2 \tag{3.7}$$

що описує поведінку кривих інтенсивності розсіяння при великих $s$.

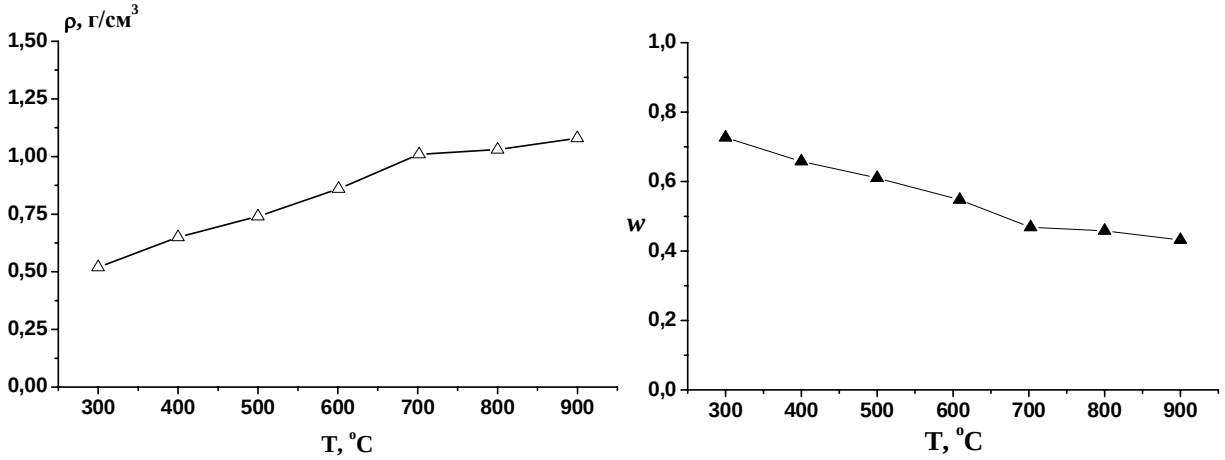



Рис. 3.10. Залежність густини (а) та частки пористого об'єму (б) від температури активаційної обробки

Параметр $\sigma^2$ характеризує стан міжфазної поверхні. Зокрема, при $\sigma^2 = 0$ виконується закон Порода для щілинної колімації $s^3 J(s) \approx K_p \quad (s \to \infty)$ і відповідно поверхня пор має гладкий характер. За умови $\sigma^2 < 0$ поверхня має розмитий (дифузний) характер, при цьому параметр $\sqrt{|\sigma^2|}$ характеризує ефективну товщину перехідної міжфазної області. І наприкінці, значення $\sigma^2 > 0$ вказує на існування флуктуацій електронної густини в матеріалі,

параметр $\sigma$ при цьому характеризує просторовий масштаб флуктуацій густини.

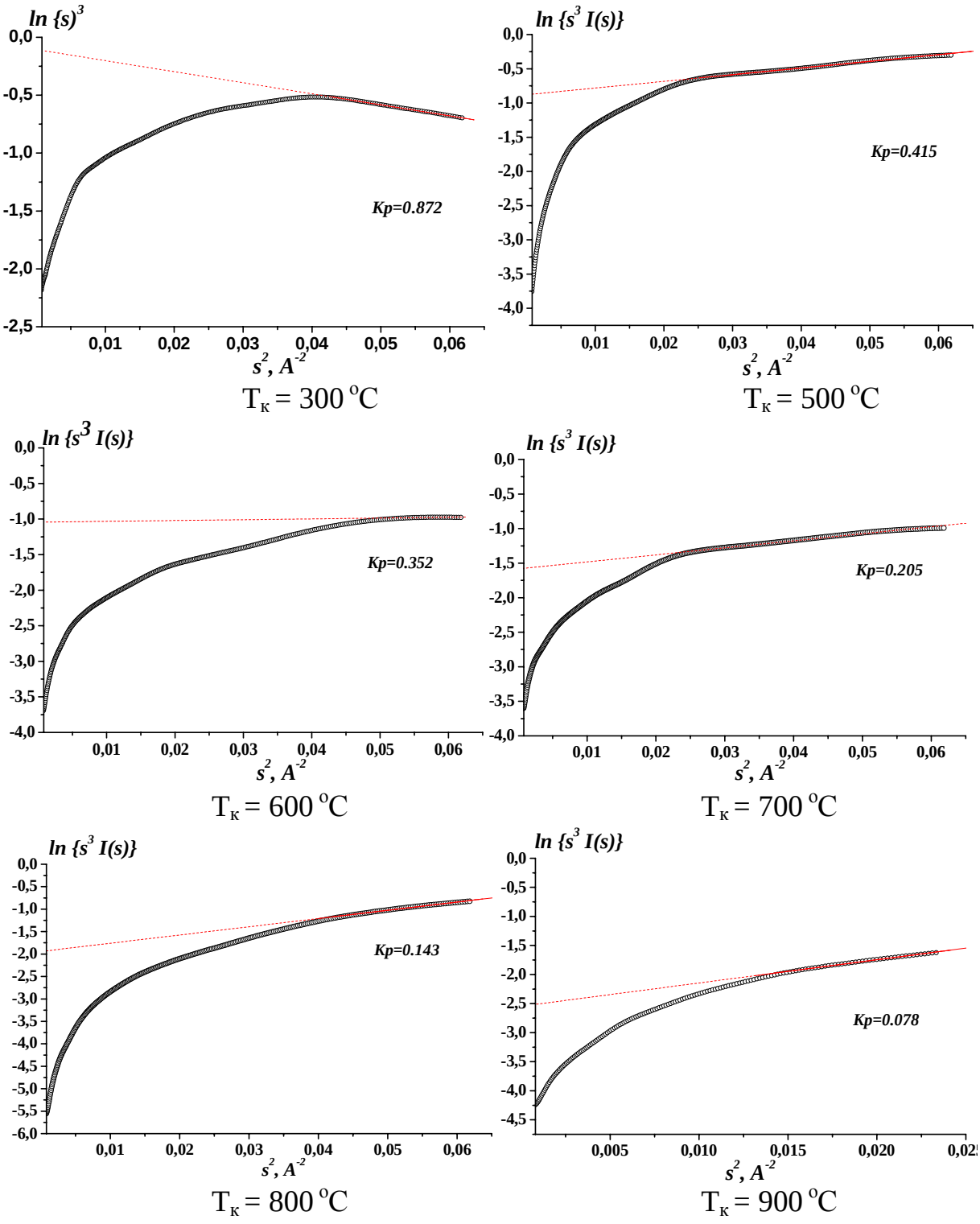



Рис. 3.11. Криві Порода для активованих вуглеців, отриманих при різних температурах карбонізації

Якщо побудувати графік залежності $\ln\{s^3 J(s)\}$ від $s^2$, то при великих $s$ він описується лінійною функцією. Екстраполяція даної лінійної залежності до $s=0$ дозволяє визначити константу Порода $K_p$ та обчислити інтегральний інваріант Порода $Q_p$, використовуючи співвідношення:

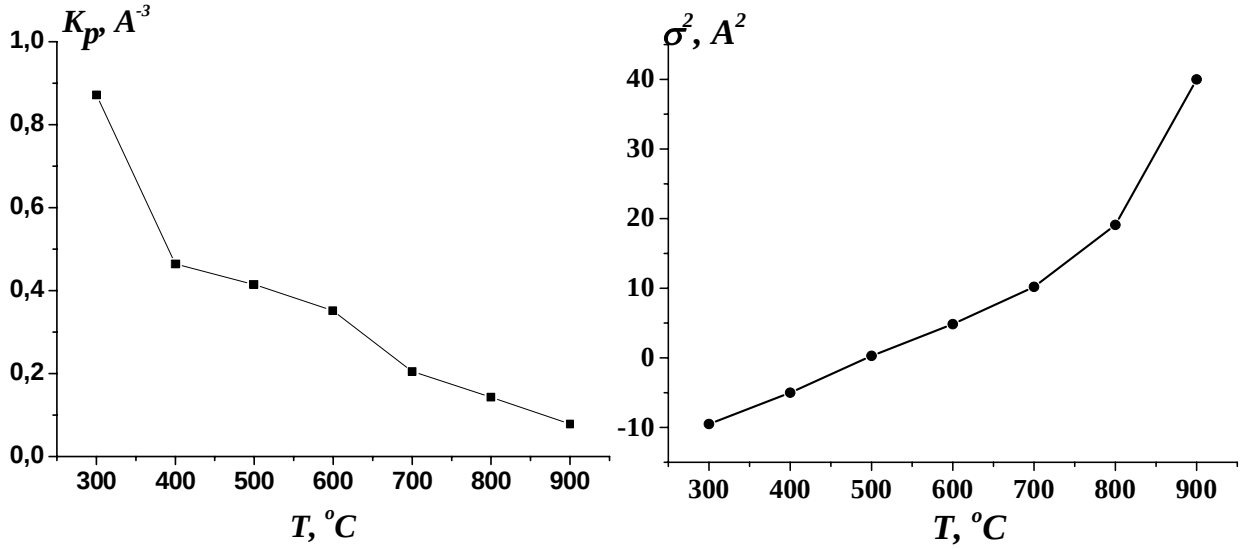
$$Q_p = \int_{s_{\min}}^{s_{\max.}} sI(s)ds + \frac{K_p}{s_{\max.}}, \tag{3.8}$$

де $s_{\min}$, $s_{\max}$ – найменше та найбільше значення хвильового вектора.

Визначення параметрів кривих розсіяння $K_p$ та $Q_p$ дозволяє визначити питому площу міжфазної поверхні:

$$S_p = \frac{4w(1-w)}{\rho_m} \cdot \frac{K_p}{Q_p} \tag{3.9}$$

Криві Порода представлені на рис. 3.11.




а б

Рис. 3.12. Залежність константи Порода (а) та параметра $\sigma^2$ (б) від температури карбонізації

Рис. 3.12. ілюструє зміну параметрів кривих Порода $(K_p, \sigma^2)$ в залежності від температури карбонізації вихідної сировини. Особливий інтерес викликає температурна поведінка параметру $\sigma^2$, що характеризує

стан міжфазної поверхні між порами та вуглецевою матрицею. Зокрема, при температурі $T_к = 300\ ^oC$, параметр $\sigma^2 \approx (-10\,A^2) < 0$, що вказує на формування дифузного перехідного шару з ефективною товщиною $\sqrt{|\sigma^2|} \approx 3\,A$. При температурі карбонізації $T_к = 500\ ^oC$ параметр $\sigma^2 \approx 0$, а отже спостерігається формування гладкої поверхні поділу. В зразках, оброблених при $T_к = 600\ ^oC$ та $T_к = 700\ ^oC$, параметр $\sigma^2 \approx 10\,A^2 > 0$, тобто спостерігаються додатні відхилення від закону Порода. Отриманий результат свідчить про існування флуктуацій електронної густини вуглецевої матриці, що ймовірно викликане певними структурними перетвореннями. Карбонізація при високих температурах $T_к = 800\ ^oC$ та $T_к = 900\ ^oC$ призводить до суттєвого збільшення параметра $\sigma^2$, зокрема в зразку при $T_к = 900\ ^oC$ $\sigma^2 \approx 40\,A^2$, що відповідає просторовому масштабу флуктуацій густини $\sigma \approx 6.5\,A$.

Інший важливий результат стосується зміни значення константи $K_p$ залежно від температури карбонізації. Як видно з рис. 3.12, а спостерігається чітко виражена тенденція до зменшення $K_p$, що в свою чергу вказує на зменшення повної площі пористої поверхні. На рис. 3.13, а наведені результати розрахунків інтегрального інваріанта Порода $Q_p$, величини пропорційної розсіювальному об'єму матеріалу.

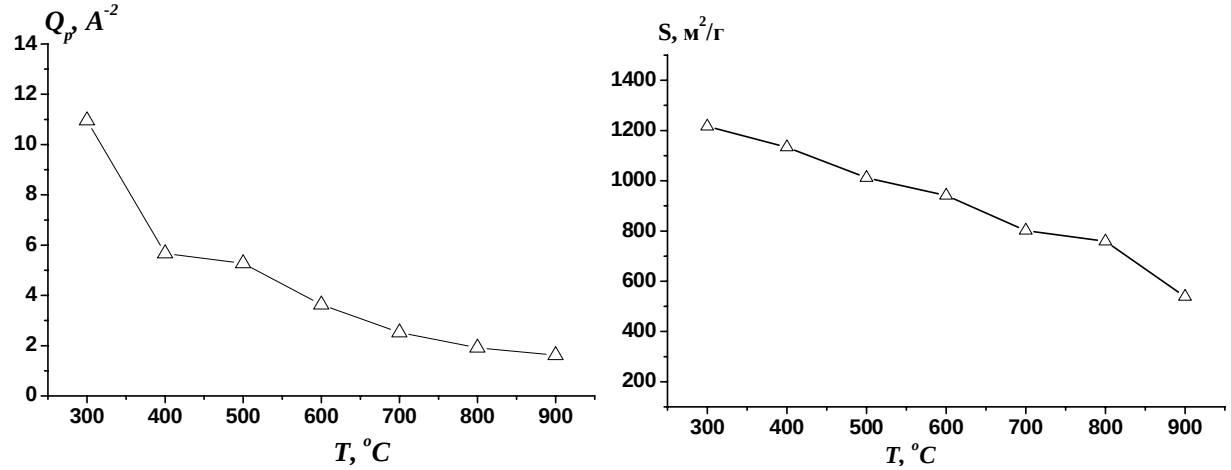



Рис. 3.13. Залежність інваріанти Порода $Q_p$ та питомої площі ПВМ від температури карбонізації вуглецевої сировини

Як видно, зі збільшенням температури обробки спостерігається зменшення $Q_p$, що корелює зі зменшенням частки пористого об'єму. Розрахунок питомої площі поверхні (рис. 3.13, б) виявив її зменшення від 1200 м$^2$/г до 570 м$^2$/г при збільшенні температури карбонізації до 900 $^o$C.

Для розрахунку об'ємного розподілу розмірів неоднорідностей використовували пакет програм GNOM (Інститут кристалографії РАН, Москва), що реалізує метод непрямого Фур'є-перетворення кривих інтенсивності розсіяння. Криві інтенсивності приводили до точкової колімації. Розрахунки проводили в рамках моделі полідисперсних сферичних частинок.

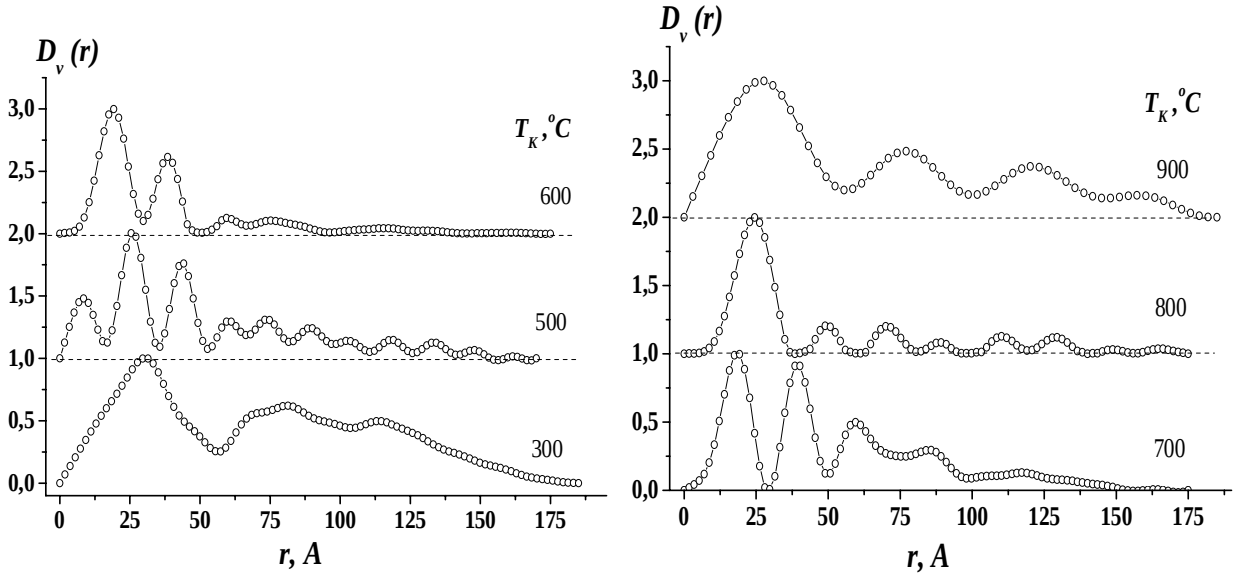



Рис. 3.14. Об'ємні функції розподілу радіусів пор

Як видно з рис. 3.14, основний внесок у формування пористого об'єму вносять пори радіусом до *25 Å*, що повністю корелює із результатами, отриманими методом низькотемпературної адсорбції азоту. Зі збільшенням температури активації спостерігається тенденція до збільшення радіусів пор, що особливо виражено в зразках, карбонізованих при 800-900 С. З метою аналізу внеску пор різного розміру, отримані функції $D_v(r)$ представляли у вигляді суперпозиції функцій Гауса, кожна з яких описує розподіл для певної фракції пор:

$$f_k(r) = A \cdot \exp\{-4\ln(2) \cdot \frac{(r - r_k)^2}{\delta_k^{\,2}}\}, \tag{3.10}$$

де $r_k$ – радіус пор, $\delta_k$ – дисперсія

На основі отриманих даних, розраховано функцію розподілу, що виражає залежність відносного числа пор заданого розміру (рис. 3.15):

$$N(r) = \frac{\sqrt{4\ln(2)}}{\pi} \sum_k \frac{m_k}{r_k^{\,3}} \cdot \exp\{-4\ln(2) \cdot \frac{(r - r_k)^2}{\delta_k^{\,2}}\}, \tag{3.11}$$

де $m_k$ – об'ємна частка пор $k$-ї фракції та середній за об'ємом радіус пор, які визначались за формулою:

$$r_c^{\,3} = \frac{\sum_k m_k}{\sum_k \frac{m_k}{r_k^{\,3}}} \tag{3.12}$$

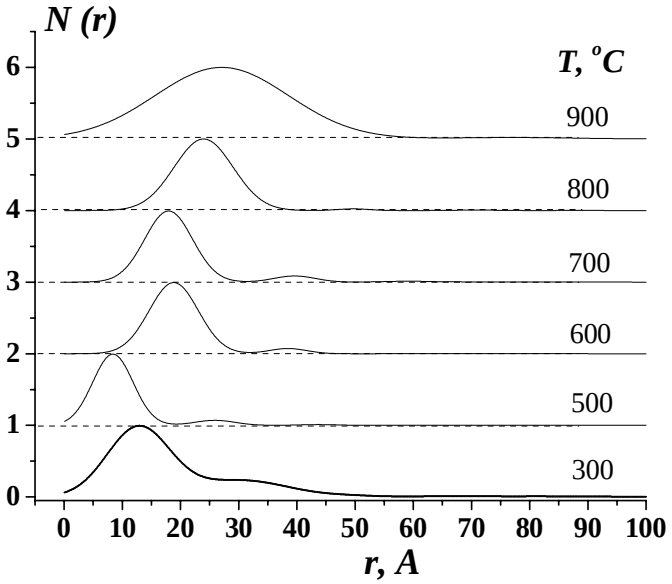
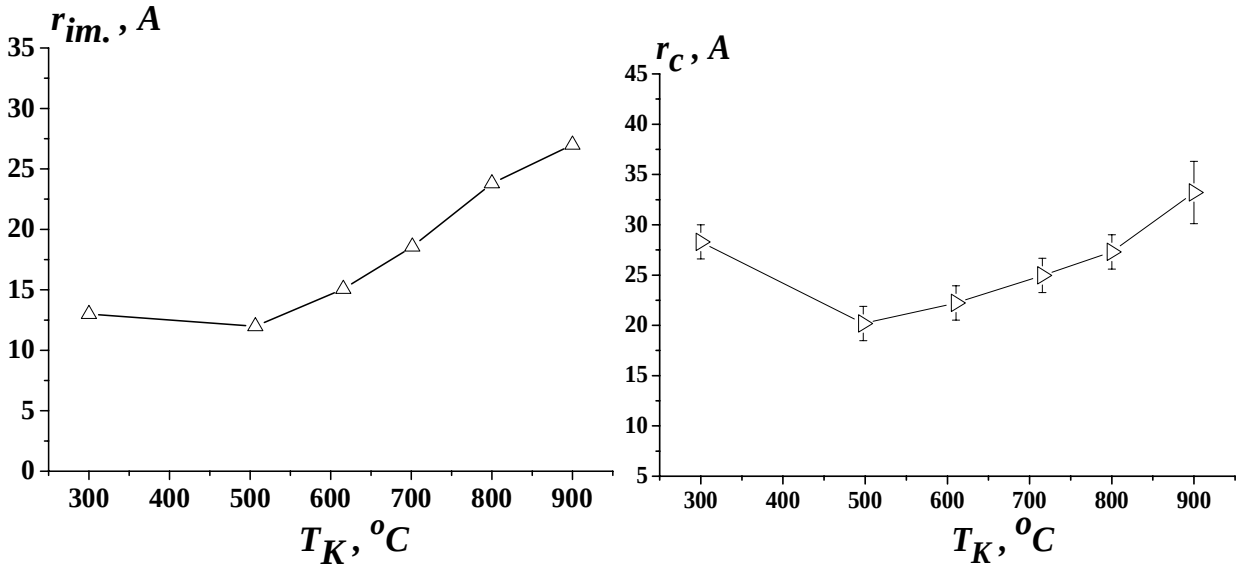



Рис. 3.15. Залежність відносного числа пор від радіуса

Як видно, в досліджуваних зразках формується мікропориста структура. Найменший радіус пор $r \approx 8\,A$ спостерігається в матеріалі, обробленому при 500°С (рис. 3.16). Збільшення температури активації до 600-700°С викликає збільшення розмірів пор до 20 Å. Найбільший розмір пор (25-30 Å) властивий матеріалам, карбонізованим при 800, 900 °С.




а) б)

Рис. 3.16. Найбільш ймовірний (а) та середній радіус пор (б) залежно від температури активації

Результати проведених обчислень представлено в табл. 3.3.

*Таблиця 3.3*

**Параметри пористої структури матеріалів**

| $T_к$, °C | $\rho$, г/см$^3$ | $W$ | $S$, м$^2$/г | $R_{im.}$, $A$ | $R_c$, $A$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **300** | 0,52 | 0,73 | 1217 | 13.0 ± 1.7 | 28.3 ± 1.7 |
| **500** | 0,65 | 0,66 | 1133 | 10.2 ± 1.6 | 21.5 ± 1.6 |
| **600** | 0,74 | 0,61 | 1012 | 8.4 ± 1.7 | 15.9 ± 1.7 |
| **700** | 0,86 | 0,55 | 941 | 18.8 ± 1.7 | 22.6 ± 1.7 |
| **800** | 1,01 | 0,47 | 802 | 17.9 ± 1.7 | 25.9 ± 1.7 |
| **900** | 1,03 | 0,46 | 759 | 23.8±1.7 | 27.3±1.7 |

З метою з’ясування впливу хімічної активації гідроксидом калію на структурні особливості вуглецевих матеріалів був проведений аналіз експериментальних кривих інтенсивності без колімаційної поправки. Криві інтенсивності малокутового розсіяння зразків С41-С44 наведені на рис. 3.17

разом з кривою фонового розсіяння. Як видно, спостерігається тенденція до збільшення інтенсивності розсіяння зі збільшенням вмісту КОН.

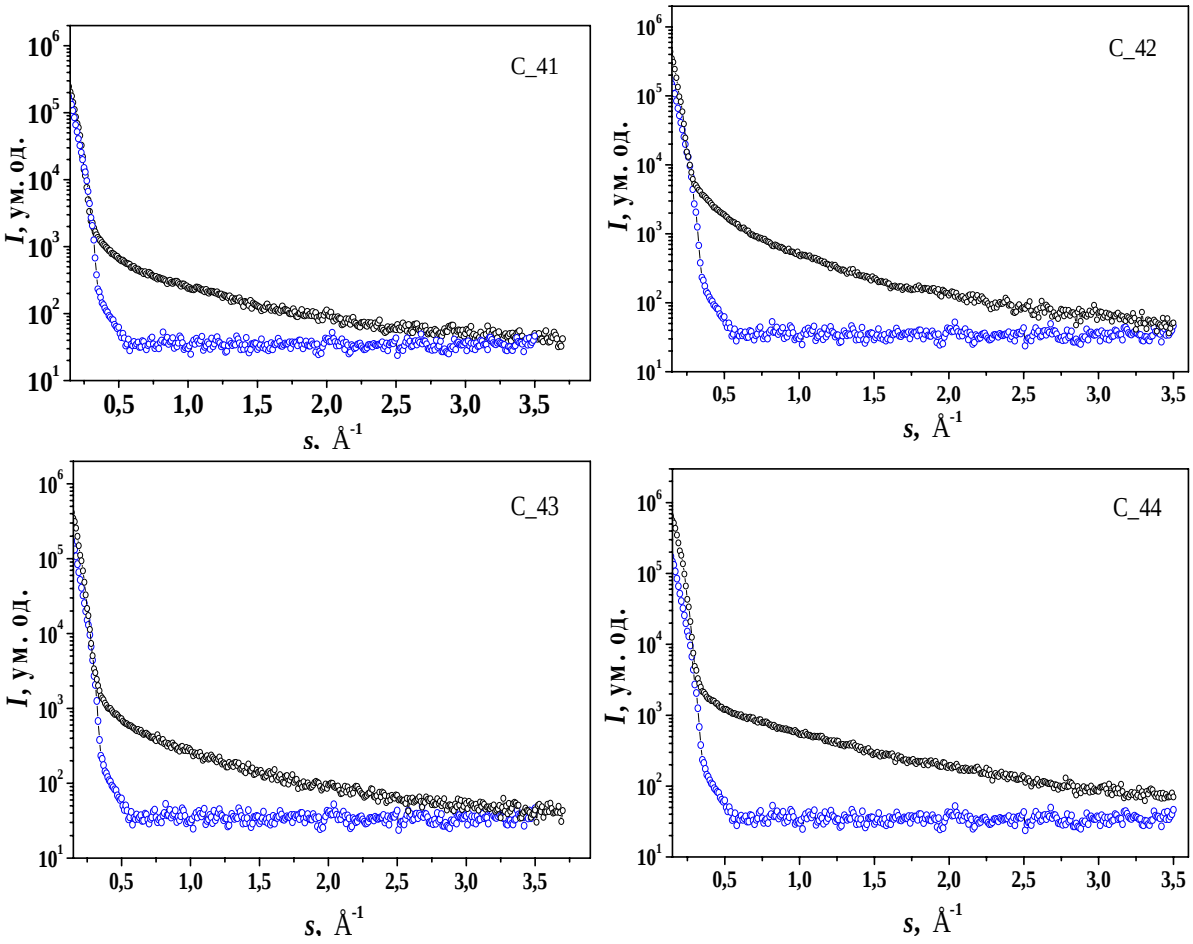



Рис. 3.17. Експериментальні криві інтенсивності розсіяння

Збільшення вмісту КОН в 4 рази викликає зменшення густини більш як у два рази, що відповідає збільшенню пористого об'єму та відповідно інтенсивності розсіяння.

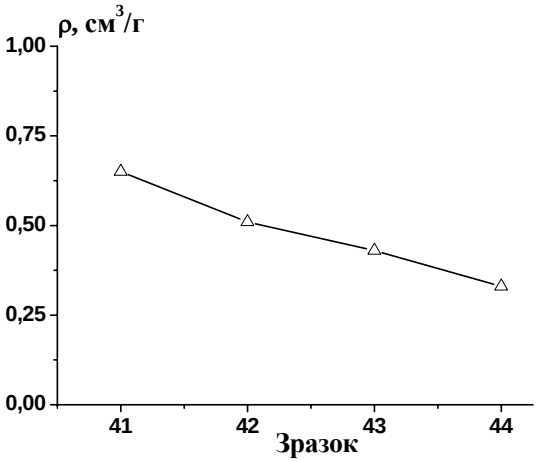



Рис. 3.18. Залежність густини від вмісту КОН під час хімічної обробки

Даний результат задовільно корелює з даними вимірювання густини зразків (рис. 3.18).

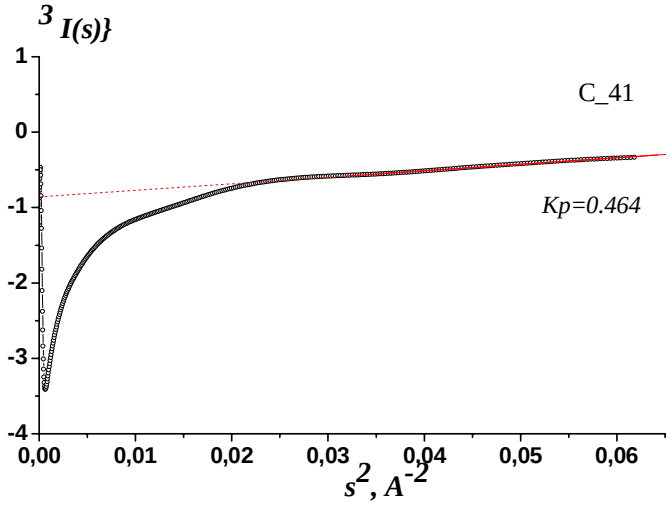
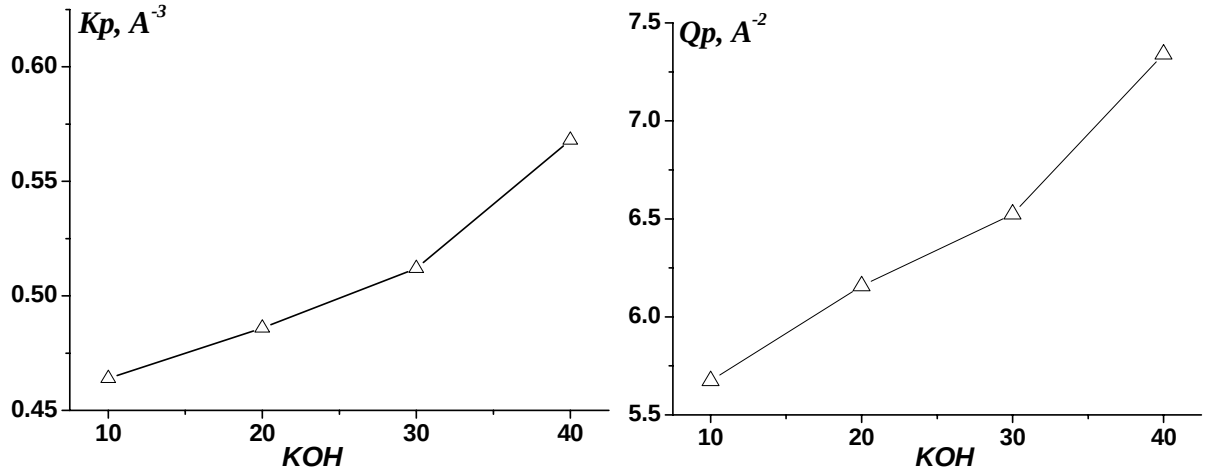



Рис. 3.19. Крива інтенсивності матеріалу С41 в координатах Порода

Криві інтенсивності, побудовані в координатах Порода є типовими, на рис. 3.19 наведено криву для зразка С41. Аналіз даних кривих, показав що дані об'єкти характеризуються гладкою поверхнею поділу між порами та вуглецевою основою. Збільшення вмісту КОН призводить до збільшення константи Порода (рис. 3.20, а), а отже і повної площі поверхні пор. Залежність інваріанта Порода (рис. 3.20, б) виявляє немонотонний характер. Значення $Q_p$, що є пропорційним до повного об'єму пор, корелює зі зміною густини матеріалів. Подібний характер виявляє і питома площа поверхні пор (рис. 3.21). Найбільше значення питомої площі досягається при співвідношенні КОН/вуглець – 1:4 (1346 м$^2$/г).




а) б)

Рис. 3.20. Залежність константи (а) та інваріанти (б) Порода від вмісту КОН

Для розрахунку функцій розподілу радіусів пор, в криві інтенсивності розсіяння вводили поправку на ширину і висоту приймальної щілини детектора. Використовували метод непрямого Фур'є-перетворення, реалізований в пакеті програм GNOM в наближенні системи полідисперсних сферичних частинок. На рис. 3.22 наведені об'ємні функції розподілу, що виражають залежність відносного об'єму пор від їх радіусів.

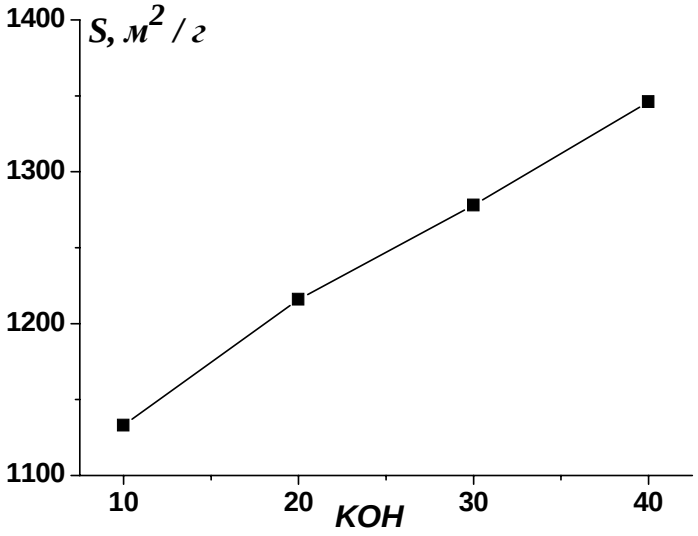



Рис. 3.21. Зміна питомої площі поверхні пор

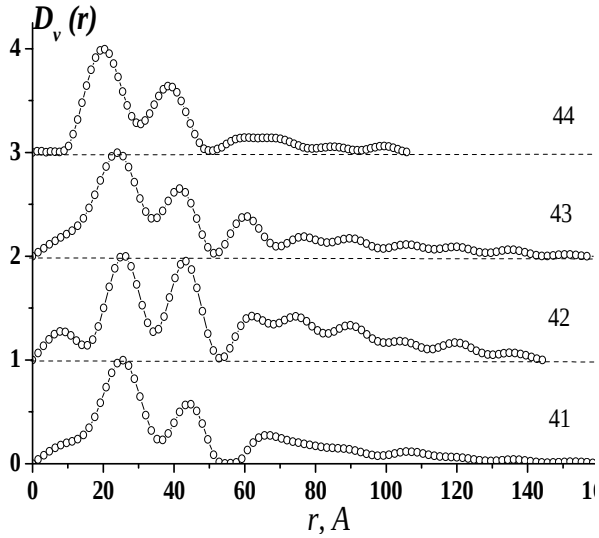



Рис. 3.22. Об’ємні функції розподілу пор

Як видно, основний внесок у формування пористого об’єму вносять пор радіусом до 50 Å. В зразках С41 та С43 спостерігається значна кількість мікропор радіусами 8-10 Å, в той же час вони практично відсутні в матеріалі С44. На рис. 3.23 представлено функцію розподілу пор, що виражає залежність відносного числа пор від радіуса.

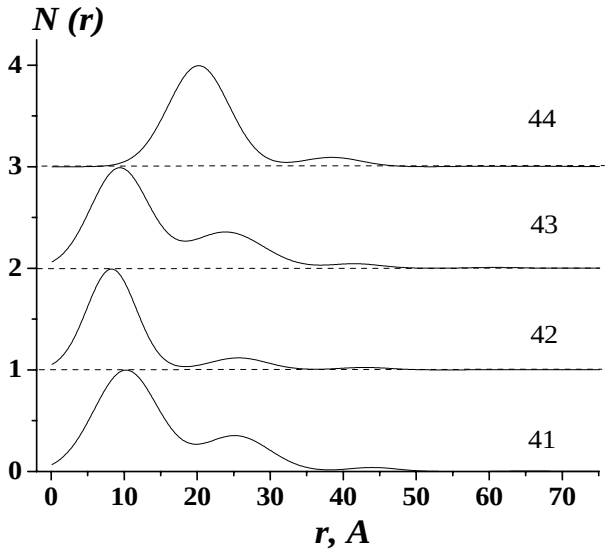



Рис. 3.23. Залежність відносного числа пор від радіуса

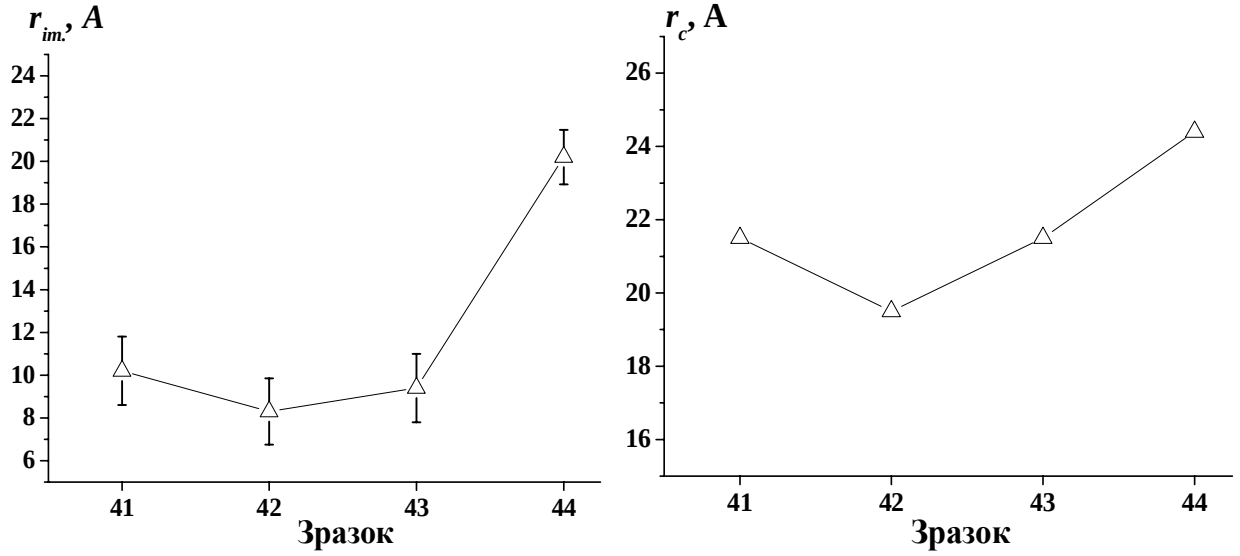



Рис. 3.24. Залежність найбільш ймовірного (а) та середнього (б) радіуса пор від вмісту KOH

Як показали проведені розрахунки, матеріали характеризуються мікропористою структурою, основний внесок становлять пори радіусом 8-10 Å. Поряд з цим слід відзначити і присутність мезоскопічних пор радіусом ~25 Å, що особливо проявляється в зразках оброблених при співвідношеннях 1:1 і 1:3 гідроксидом калію. Більш суттєві зміни в розподілі пор спостерігаються у вуглеці, отриманому хімічною обробкою калій гідроксидом 1:4. Пориста структура даного зразка формується порами радіусом ~20 Å. На рис. 3.24 представлено залежності найбільш ймовірного та середнього радіуса пор.

*Таблиця 3.4*

**Параметри пористої структури**

| Зразок | $\rho, g/sm^3$ | ω | $S, m^2/g$ | $R_{im.}, A$ | $R_c, A$ |
|---|---|---|---|---|---|
| С41 | 0.65 | 0.68 | 1133 | 10.2 ± 1.6 | 21.5 ± 1.6 |
| С42 | 0.51 | 0.73 | 1216 | 8.3 ± 1.5 | 19.5 ± 1.5 |
| С43 | 0.43 | 0.77 | 1278 | 9.4 ± 1.6 | 21.5 ± 1.6 |
| С44 | 0.33 | 0.83 | 1346 | 20.2 ± 1.3 | 24.4 ± 1.3 |

Як видно, зразок С44 характеризується найбільш рівномірним розподілом пор, а середнє значення радіуса пор досягає 24 Å. Отриманий результат дозволяє пояснити зменшення питомої площі поверхні в даному вуглеці. Основні структурні параметри серії зразків С4 наведено в таблиці.

## 3.6 Вплив хімічного активатора на адсорбційну активність вуглецевих сорбентів

На сьогоднішній час для отримання сорбційних матеріалів часто використовують методи хімічної активації природної сировини, що дозволяє отримувати високопористий активований вуглець (підкладки для каталізаторів, молекулярні сита, сорбенти) із рослинної сировини, кам'яного і бурого вугілля та ін. Властивості таких вуглецевих матеріалів істотно залежать від природи вуглецевмісного прекурсору і співвідношення КОН/вуглець. Механізми взаємодій вуглецю з неорганічними речовинами визначається присутністю в органічній масі функціональних груп, радикалів та фрагментів, що володіють каталітичними та електролітичними властивостями. Автори [141] відмічають, що попередня обробка вуглецю водними розчинами кислот та лугів активізує процес розпаду органічної маси матеріалу, внаслідок чого відбуваються зміни у масовому виході та складі рідких та газоподібних продуктів розпаду. Тому стоїть проблема щодо створення потужних способів переробки вуглецю на різних етапах карбонізації а це в свою чергу ставить завдання вивчення впливу співвідношення реагент/вуглець на вихід, структуру та питому поверхню зразка.

Методи вивчення адсорбційної активності вуглецю по індикатору відносяться до статичних методів визначення ізотерм адсорбції. Для визначення адсорбційної ємності матеріалів використовувався розчин індикатору метиленового блакитного (МБ), котрий характеризується високими адсорбційними властивостями за наявності розчинника. Ізотерми адсорбції визначались при взаємодії розчину барвника з розчинником, що містив певну

кількість адсорбенту, в нашому випадку вуглецю. Після утворення моношару барвника розчинник практично повністю витісняється з поверхні адсорбента.

Для проведення дослідів по визначенню адсорбційної активності МБ попередньо був побудований калібрувальний графік. Для чого в 10 сухих мірних колб місткістю 50 мл кожна вводили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 мл розчину МБ концентрацією 1500 мг/л. Отримані розчини містять в 1л відповідно 15; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 210 та 240 мг/л індикатора [120]. В подальшому, для цих розчинів за допомогою спектрофотометра визначалась оптична густина при синьому світлофільтрі з довжиною хвилі 400 нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару 10 мм. В якості контрольного розчину була використана дистильована вода. За отриманими даними будувався градуювальний графік залежності оптичної густини від концентрації калібрувальних розчинів (рис. 3.25).

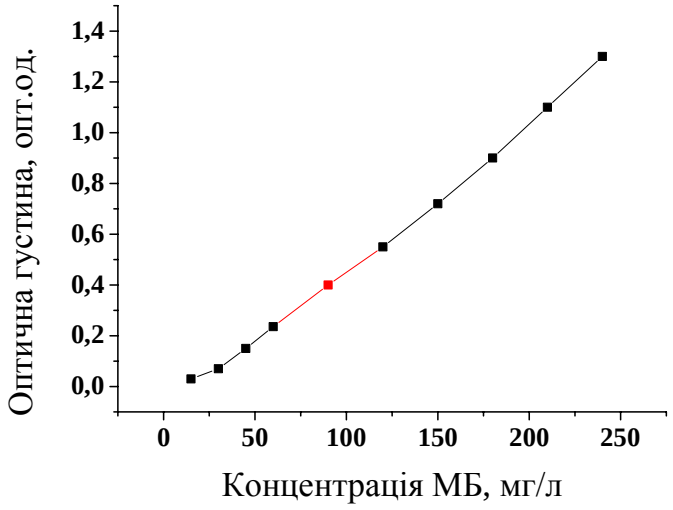



Рис. 3.25. Калібрувальний графік для вимірювання концентрації по МБ

Як вже було сказано, механізми взаємодій вуглецю з неорганічними речовинами визначається присутністю в органічній масі функціональних груп, радикалів та фрагментів, що володіють каталітичними та електролітичними властивостями. Оскільки попередня обробка вуглецю водними розчинами кислот та лугів активізує процес розпаду органічної маси матеріалу, внаслідок чого відбуваються зміни у масовому виході та складі

рідких та газоподібних продуктів розпаду, тому ставилось завдання дослідити яким чином ці структурні зміни впливають на сорбційні властивовсті досліджуваних зразків. Адсорбційна активність вуглецю визначалась за стандартними методиками по МО та МБ та елементному йоду.

Для визначення адсорбційної здатності попередньо висушений та перетертий вуглець масою 0,1 г поміщався в колбу місткістю 50 мл, в яку добавляли водний розчин адсорбтиву (25 мл розчину МБ і з концентрацією 1,5 г/л) і перемішували протягом 20 хв. Оскільки швидкість дифузії розчинених речовин значно менше в порівнянні з газоподібними агентами тому без механічного перемішування спостерігалось повільне протікання адсорбційних процесів. Перемішані зразки поміщались в центрифугу і після повного осадження адсорбенту розчин відділяли, відбирали обережно піпеткою і за допомогою спектрофотометра ULABUV 102 визначали величину оптичної густини за попередньо побудованим градуювальним графіком вимірювали величину залишкової концентрації. Якщо оптична густина перевищувала норми експерименту (згідно з ГОСТом не має перевищувати 0,8 опт. одиниць) то 5 мл цього розчину в мірну колбу (25 мл) і доводили до мітки розбавленням дистильованою водою. Оптична густина при цьому становила від 0,1 до 0,8 оптичних одиниць.

Сорбційна здатність по метиленовому блакитному $A_{МБ}$ характеризує здатність активованого вуглецю сорбувати із водних розчинів великі молекули органічних речовин. Встановлено, що температура карбонізації і співвідношення КОН/С пов'язані між собою та суттєво впливають на сорбційні властивості досліджуваних зразків [142]. Так, спостерігається позитивна тенденція щодо зростання ємності із збільшенням дозування КОН. Максимальною адсорбційною активністю володіє зразок С43 та С44. Ймовірно, що температура карбонізації вихідної сировини також є важливим чинником, який впливає на сорбційні властивості вуглецю. При однаковому співвідношенні КОН/С (1:1) максимальною активністю по МБ (290 мг/г)

володіють сорбенти, отримані при T = 300 ºC (рис. 3.26). Подальше збільшення температури призводить до зменшення сорбційної активності до 150 мг/г. Таке погіршення пов'язане з тим, що при температурах 600-900 ºC летючі речовини не утворюють в порах вуглецю продуктів конденсації, що призводить до вигорання стінок пор.

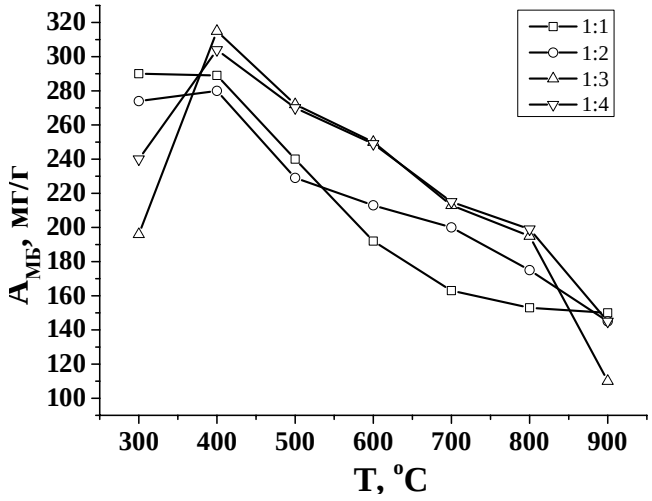



Рис. 3.26. Залежності величини адсорбційної ємності по МБ від температури карбонізації

На етапі лужної обробки відбувається взаємодія КОН із кисневмісними функціональними групами вуглецю і утворенням фенолятів та карбоксилатів калію та розщепленням складних ефірних груп. Дані реакції є рушійною силою для впровадження іонів $K^+$ та $OH^-$, молекул КОН та їх закріплення в просторовій структурі вуглецю окремими іонами, молекулами чи агрегатами молекул [71], [81]. Карбонізація вуглецю з гідроксидом калію сприяють росту питомого об'єму пор в структурі отриманого ПВМ.

Характер зміни адсорбційної активності в залежності від співвідношення КОН/вуглець є достатньо складним. За величиною адсорбційної активності по метиленовому блакитному можна зробити висновки про вміст в адсорбенті мікропор, оскільки розміри молекул МБ достатньо великі (1,97 нм) і їх дифузія в мікропори (діаметром до 2 нм) ускладнена. Аналіз експериментальних даних показав, що хімічна активація покращує

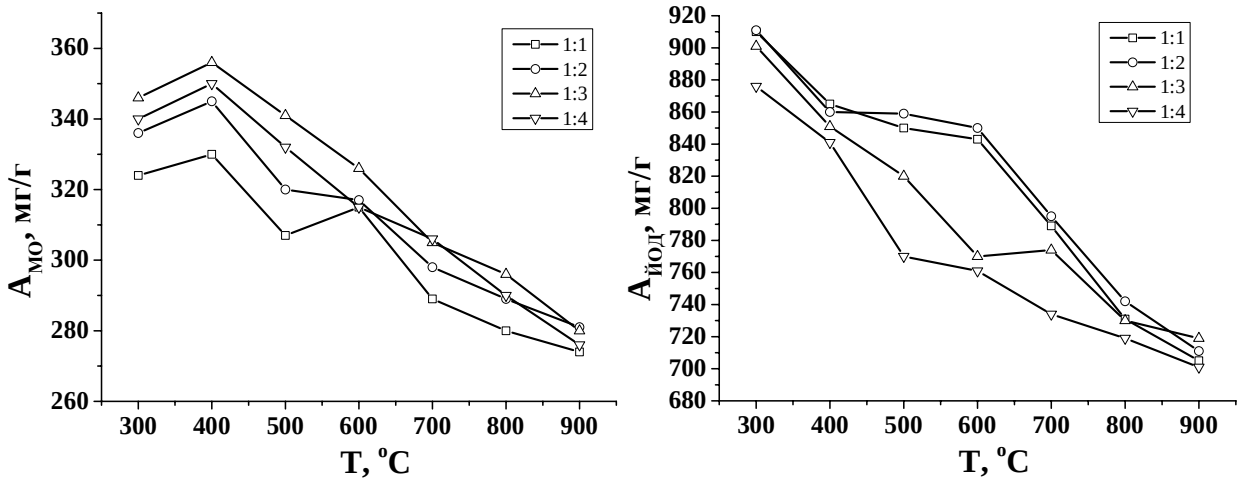
адсорбційну здатність отриманих вуглецiв. Основний приріст активності відбувається при співвідношенні КОН/вуглець = 1:3 і становить 325 мг/г. Характер зміни адсорбційної активності сорбентів в результаті відсоткового вмісту гідроксиду калію схожий практично для всіх зразків. Однак, для зразків С3 величина сорбції зростає при добавлянні лугу у співвідношенні КОН/С = 1:1, при більших концентраціях спад активності становить 31 %. Для зразків серії С4 максимальна ємність при поглинанні метиленового блакитного досягає 280-325 мг/г.

Найбільш важливо, що сама хімічна природа поверхні ПВМ визначає ступінь адсорбційної активності по індикатору із розчинів [143]. В тому випадку, якщо вуглець має практично ідеальну пористу поверхню, ефективна концентрація делокалізованих електронів достатньо висока, що визначає можливість специфічної сорбції комплексних іонів барвника за рахунок взаємодії цих іонів з центральним атомом комплексного іона. По мірі заповнення поверхні хемосорбованим киснем ефективна концентрація зменшується і, відповідно, зменшується сорбція. Саме тому адсорбційна активність спадає, а найгіршими поглинальними властивостями володіє зразок С93, адсорбційна ємність якого становить 110 мг/г.

Варто зазначити, що за величиною адсорбційної активності по барвнику можна судити про наявність в адсорбентів пор тих чи інших розмірів. Оскільки адсорбційний метод по метиленовому блакитному найбільш ефективний для дослідження крупнопористих матеріалів, радіус пор яких перевищує 100 нм то доцільно було б використати ще один метод дослідження адсорбційної активності по йоду. Даний спосіб дозволяє зробити висновки про вміст у адсорбенті мікропор з ефективними діаметрами 0,5-1,7 нм.

Максимальною адсорбційною активністю по МО володіють матеріали карбонізовані при температурах 300…400 ºС, причому для серії С3 по МБ весь діапазон концентрацій КОН забезпечує велику сорбційну активність (рис. 3.27, а). Ймовірно, що температура карбонізації вихідної сировини

також є важливим чинником, який впливає на сорбційні властивості вуглецю. При однаковому співвідношенні КОН/С (1:1) максимальною активністю по МБ (290 мг/г) володіють сорбенти, отримані при Т = 300 °С.




а) б)

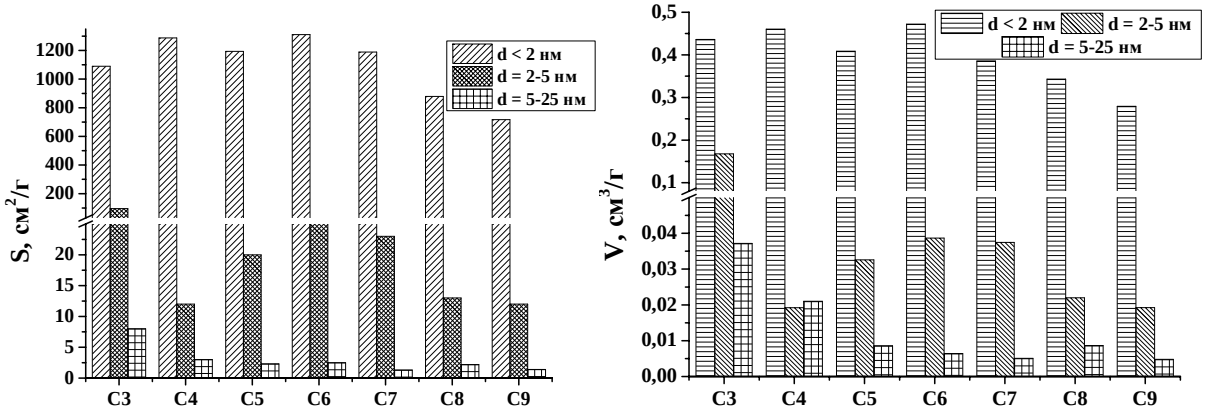
Рис. 3.27. Залежність адсорбційної ємності від температури карбонізації: а) метил-оранжевий; б) йод

Основний приріст активності по метиленовому блакитному спостерігається при співвідношенні КОН/вуглець = 1:3 і становить 325 мг/г. Характерною ознакою даних матеріалів є високі значення сорбції за всіма трьома методами. Значення $А_{йод}$ є максимальним для зразка С31 (рис.3.27, б), оскільки він володіє великим сумарним об'ємом пор V=0,684 $см^3$/г, основний вклад в який вносять мезопори розміром 2-25 нм (рис. 3.28).

Подальше збільшення температури призводить до зменшення сорбційної активності до 150 мг/г. Таке погіршення пов'язане з тим, що при температурах 600-900 °С летючі речовини не утворюють в порах вуглецю продуктів конденсації, що призводить до вигорання стінок пор.

Таким чином, можна зробити припущення, що із зростанням температури обробки вуглецевого матеріалу розвиток його пористої структури сповільнюється, а отже, погіршуються і сорбційні властивості даних матеріалів. Це пов'язано із формуванням переважно мікропор малих розмірів, які є недоступними для метиленового блакитного та метил-

оранжевого. Вуглець із достатньо розвиненою пористою поверхнею та широким розподілом пор за розмірами ($S_{meso}$ = 240 м$^2$/г) проявляє найкращу сорбційну здатність.




а) б)

Рис. 3.28. Залежність об’єму пор (а) та питомої площі поверхні (б) ПВМ від діаметра

Властивості ПВМ визначаються сукупністю термічних та хімічних реакцій активаторів з вихідною органічною сировиною. Дослідженню даних реакцій останнім часом приділяється велика увага, однак існує низка факторів, які суттєво впливають на формування пористої структури активованих вуглеців і відповідно ускладнюють визначення ступеня їх взаємодії та оптимального вибору активуючого агента. Було поставлене завдання встановити яким чином залежать структурно-морфологічні та сорбційні властивості активованих вуглеців від концентрації реагенту (в даному випадку, ортофосфорної кислоти) на етапі хімічної обробки рослинної сировини, а також дослідити адсорбційну активність отриманих матеріалів по метиленовому блакитному (МБ) та метиловому оранжевому (МО) з наступною можливістю їх використання для очистки води від органічних та технологічних забруднень.

При отриманні активованого вуглецю шляхом хімічної активації вихідної сировини ортофосфорною кислотою важливим є співвідношення кислоти та прекурсору для розвитку пористої структури отриманого

продукту [117]. Для дослідження даного впливу кісточки абрикоса висушували та подрібнювали до фракції 0,25-1 мм, отриманий матеріал ділили на порції масою 8 г і змішували з 50 г ортофосфорної кислоти концентраціями від 4 до 32 %, з кроком 4 %, при цьому відношення активуючого агента та вуглецю становить 1:0,25; …; 1:2. Отриману суміш перемішували протягом 1 - 2 годин на магнітній мішалці. Після змішування зразки висушували при температурі 100 °С протягом 24 годин до отримання сталої маси. Отриманий таким чином первинно карбонізований вуглецевий матеріал поміщали у вертикальну циліндричну піч та нагрівали до 550 °С при швидкості 10 °С/хв в аргоновій атмосфері при швидкості потоку 30 мл/хв. При досягненні потрібної температури проводили ізотермічну витримку протягом 60 хв. Після охолодження отриманого матеріалу до кімнатної температури проводили відмивку гарячою дистильованою водою та 15 % HCl до нейтрального РН та висушували при температурі 80 °С до постійної маси. Отримані вуглецеві зразки позначали відповідно до відношення кислоти та вихідної сировини (С025, С050, …, С200).

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту отримані за допомогою приладу Quantachrome Autosorb Nova 2200e і представлені на рис. 3.29. Для отриманих ПВМ С025 - С125 ізотерми адсорбції мають форму, характерну для типових мікропористих матеріалів. Згідно з міжнародною IUPAC класифікацією гістерезисні петлі, що спостерігаються на ізотермах для зразків С150 - С200 належать до типу Н3 [119]. Такий характер кривих пов’язують із сорбційними процесами у мікропорах і капілярною конденсацією в мезо- і макропорах матеріалів органічного походження та адсорбцією на зовнішній поверхні частинок [117].

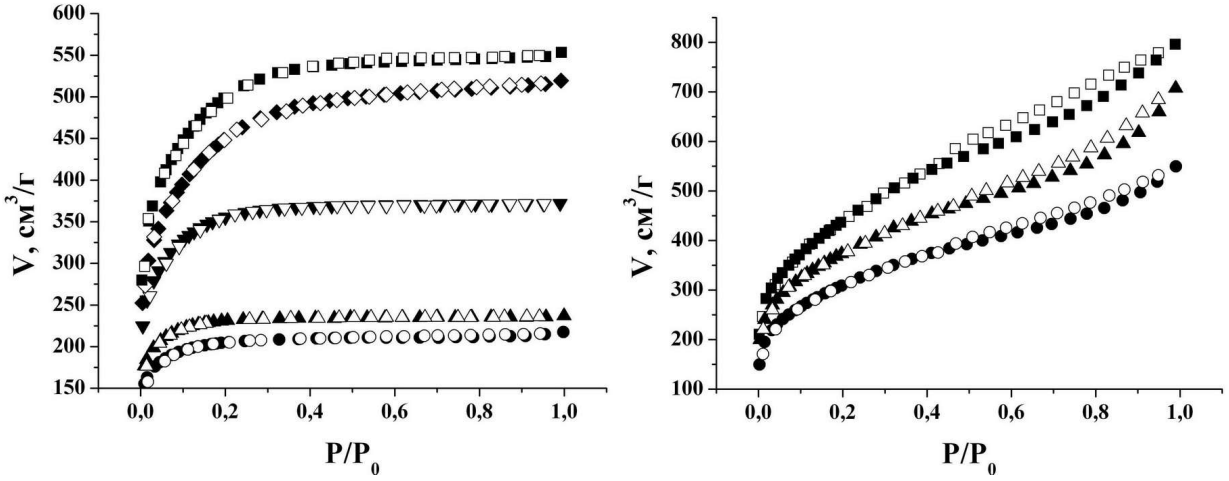
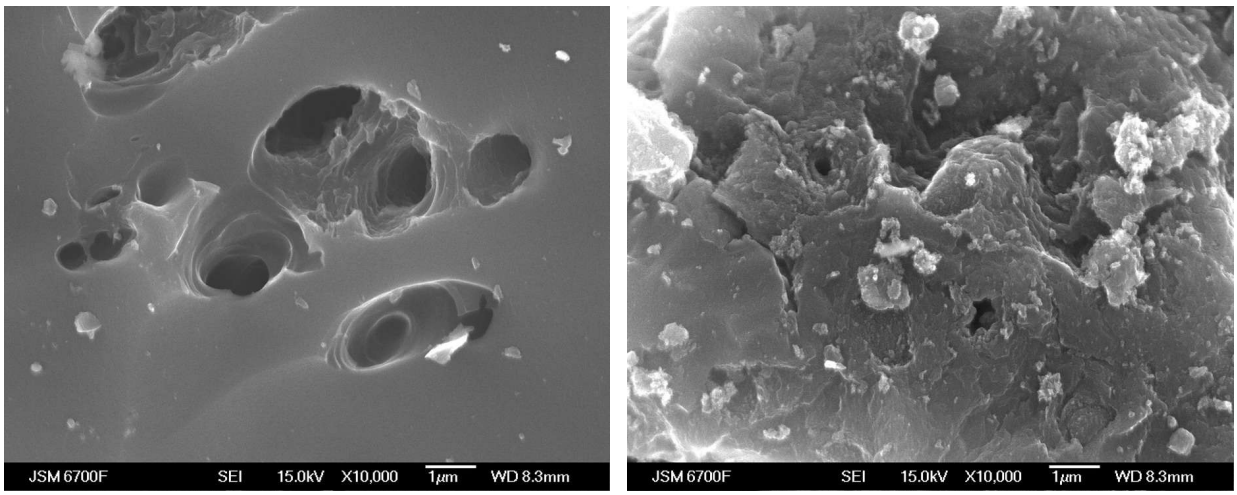



Рис. 3.29. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту при температурі 77 К:
а) С025 —●—, С050 —▲—, С075 —▼—, С100 —♦—, С125 —■—;
б) С150 —■—, С175 —▲—, С200 —●— (■-адсорбція, □-десорбція)

Проводячи хімічну активацію слід пам’ятати, що це насамперед реакція між твердим прекурсором та хімічним реагентом, а масовий вихід та структура в кінцевому результаті суттєво лежать від ряду чинників, а саме: концентрації і співвідношення початкових компонент, температури та часу активації. Змішування ортофосфорної кислоти з подрібненими абрикосовими кісточками призводить до фрагментації целюлози, геміцелюлози та лігніну. Кислота відділяє волокна целюлози і спричиняє частинну деполімеризацію геміцелюлози та лігніну, що призводить до погіршення еластичних та механічних властивостей частинки та її набуханню. В даному випадку ортофосфорна кислота виступає в ролі зневоднюючого агента, що призводить до первинної карбонізації вихідної сировини [144]. На етапі активації при низьких концентраціях ортофосфорної кислоти первинна карбонізація практично не порушує морфологію рослинної сировини, однак, зростання концентрації кислоти призводить до деградації целюлози та її переміщення з об’єму частинки на поверхню, що в свою чергу впливає на мезо- та макропористу структуру вуглецевого матеріалу після відпалу при температурі 550 °С протягом 60 хв (рис.3.30.).




а) б)

Рис. 3.30. Мікроструктура поверхні зразка а) С025, б) С175

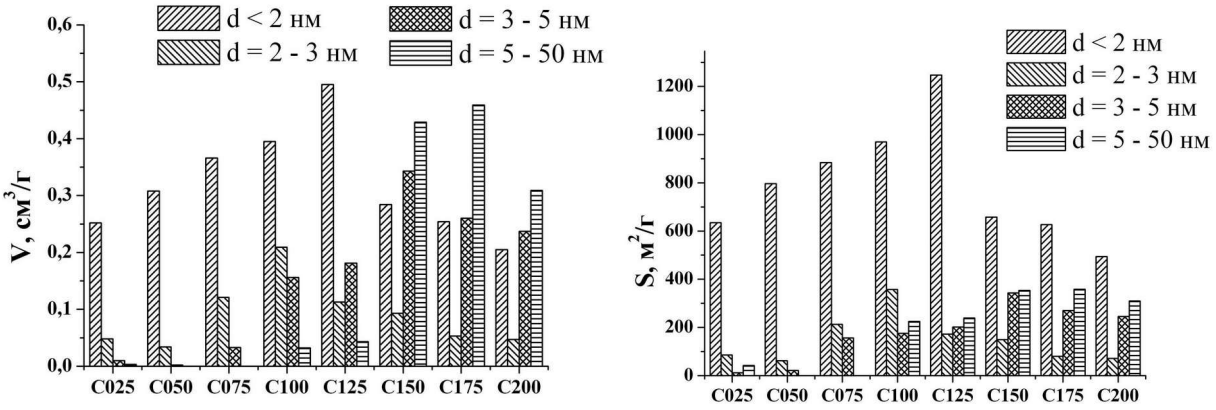
На основі аналізу результатів адсорбційної порометрії були визначені структурно-адсорбційні характеристики зразків (табл. 3.6.). Площу питомої поверхні ($S_{BET}$ м$^2$/г) визначали багатоточковим методом BET в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $P/P_0$ = 0,050…0,035. Загальний об'єм пор ($V_{total}$, см$^3$/г) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0$ ~ 1,0. Об'єм мікропор ($V_{micro}$, см$^3$/г), величини питомих поверхонь мікро- ($S_{micro}$, м$^2$/г) і мезопор ($S_{mezo}$, м$^2$/г) знаходили використовуючи t-метод, метод BJH та теорію DFT [119].

*Таблиця. 3.6*

**Параметри пористої структури ПВМ**

| **Зразок** | **$S_{BET}$, м$^2$/г** | **$S_{micro}$, м$^2$/г** | **$V_{micro}$, см$^3$/г** | **$S_{meso}$, м$^2$/г** | **$V_{total}$, см$^3$/г** |
|---|---|---|---|---|---|
| С025 | 775 | 745 | 0,303 | 30 | 0,336 |
| С050 | 880 | 870 | 0,354 | 10 | 0,360 |
| С075 | 1340 | 1290 | 0,535 | 50 | 0,575 |
| С100 | 1635 | 1520 | 0,687 | 115 | 0,804 |
| С125 | 1830 | 1760 | 0,779 | 70 | 0,856 |
| С150 | 1510 | 645 | 0,319 | 865 | 1,231 |
| С175 | 1335 | 712 | 0,334 | 623 | 1,095 |
| С200 | 1120 | 560 | 0,243 | 560 | 0,851 |

При збільшенні відношення кислота/вихідна сировина об’єм мікропор спадає проте спостерігається тенденція до зростання кількісті мезопор, які служать транспортними каналами для потрапляння адсорбату в мікропори (табл. 3.6). Для зразка С150 максимальний сумарний об’єм пор 1,231 $см^3/г$ забезпечується в основному мезопорами.




а) б)

Рис. 3.31. Залежність об’єму пор (а) та питомої площі поверхні (б) ПВМ від їх діаметра

Як видно з таблиці найбільшу питому площу поверхні має зразок С125, у ньому максимально розвинута мікропориста структура (рис. 3.31), яка складає 96% загальної площі поверхні. Із збільшенням концентрації ортофосфорної кислоти спостерігається зменшення загальної площі поверхні вуглецю так об’єму пор (рис.3.31).

З метою оцінки сорбційних властивостей використана уже знайома методика визначення ємності по метиленовому блакитному ($А_{МБ}$, мг/г) та метиловому оранжевому ($А_{МО}$, мг/г) [120]. Адсорбційну активність вуглецю по барвнику в міліграмах на 1 г продукту (табл. 3.7) розраховували як

$$A = \frac{(C_1 - C_2 K) \cdot 0,025}{m} \qquad (3.13)$$

де $С_1$ – масова концентрація вихідного розчину індикатора, $мг/дм^3$; $С_2$ – масова концентрація розчину після контактування з активованим вуглецем, $мг/дм^3$; К – коефіцієнт розбавлення розчину; 0,025 – об’єм розчину

індикатора, взятого для освітлення, дм$^3$; m – маса наважки активованого вуглецю, г.

*Таблиця 3.7*

**Характеристики адсорбційної активності ПВМ**

| Зразок | $A_{МБ}$, мг/г | $A_{МО}$, мг/г |
|---|---|---|
| С025 | 171 | 331 |
| С050 | 137 | 339 |
| С075 | 149 | 363 |
| С100 | 261 | 365 |
| С125 | 259 | 368 |
| С150 | 307 | 370 |
| С175 | 348 | 370 |
| С200 | 330 | 373 |

Для мікропористих зразків С025, С050, С075 адсорбційна активність по МБ є низькою. Внесок мезопор у цих матеріалах становить близько 5% від загальної кількості пор (рис. 3.29, б). Найвища адсорбційна активність для даної групи характерна для С025, що пов’язано з наявністю макропор у діапазоні 5-50 нм, які відсутні у зразків С050 та С075. Покращені сорбційні властивості зразка С075 ймовірно пов’язані із зростанням об’єму пор в діапазоні 3-5 нм порівняно з попередніми зразками даної групи.

Максимальні значення пористої поверхні (S = 1600-1850 м$^2$/г) для зразків С100 та С125 в основному забезпечуються мікропорами 90-95 %. Характерною особливістю є також мезопориста структура даної групи зразків, яка забезпечує зростання адсорбційної активності по МБ 260 мг/г, що пов’язано з наявністю пор розміром 5-50 нм (250 м$^2$/г) та 3-5 нм (200 м$^2$/г).

Для зразків С150, С175, С200 спостерігається збільшення пористого об’єму (рис. 3.31). Достатньо високі значення адсорбційної активності (≈300 - 350 мг/г) для МБ та ≈370 мг/г для МО пов’язані із переважаючою мезопористою структурою та широким розподілом пор в діапазоні діаметрів

3-50 нм. Тому параметр $A_{МБ}$ мало залежить від змін мікропористої структури, але є чутливим до змін мезо- (2 - 50 нм) і макропор (>50 нм).

Таким чином, встановлено, що за допомогою взаємодоповнюючих методів хімічної активації сировини рослинного походження ортофосфорною кислотою та подальшої термічної обробки можна отримати високопористі активовані вуглеці з широким розподілом пор за радіусами та хорошими сорбційними властивостями. При визначенні адсорбційної активності по індикатору було встановлено, що максимальною адсорбційною активністю по метиленовому голубому характеризуються вуглецеві матеріали з мезопористою структурою. Для метилового оранжевого весь діапазон концентрацій ортофосфорної кислоти забезпечує максимальну активність.

Поверхня активованого вуглецю досить неоднорідна в геометричному та електронному відношеннях. Атоми вуглецю знаходяться на поверхні в дещо інших електронних станах ніж атоми об'ємної фази, особливо це стосується місць дефектів кристалічної решітки а також на гранях, кутах та ребрах кристалітів. Завдяки вільній валентності у таких атомів хімічна та сорбційна взаємодія відбуваються простіше та менш енергетично витратніше. Хімічна модифікація активованого вуглецю може бути проведена різноманітними реагенттами. Процес хімічної модифікації супроводжується цілим рядом хімічних реакцій: каталітичний розклад реагенту, окисно-відновна взаємодія з утворенням поверхневих та фазових оксидів, часткове руйнування структури.

Створення поверхневих азотовмісних функціональних груп, які викликають збільшення реакційної здатності, здійснювали наступним чином: до 12 г активованого ПВМ додавали 160 мл 65% розчину $HNO_3$. Отриману суспензію ретельно перемішували за допомогою магнітної мішалки при кімнатній температурі протягом 3 годин, після чого промивали дистильованою водою до нейтрального *pH* та висушували на повітрі при температурі 65 °С протягом доби. Отриманий таким чином дрібнодисперсний матеріал володів низькою хімічною стійкістю, тому проводилась

додаткова термічна активація отриманого N-вмісного ПВМ у вертикальній трубчастій печі при температурах в діапазоні 150÷750 °С в потоці аргону протягом години.

Ізотерми адсорбції/десорбції для азотовмісних ПВМ представлені на рис. 3.32. Для всіх хімічно активованих матеріалів форми ізотерм не змінюються. Для зразка CN-0 спостерігається невелике зменшення об'єму сорбованого азоту порівняно із С4, що пов'язано із блокуванням пор гетероатомами азоту. При зростанні температури для матеріалів CN-2 та CN-4 простежується збільшення кількості сорбованого азоту, однак при 650 °С відбувається її спад.

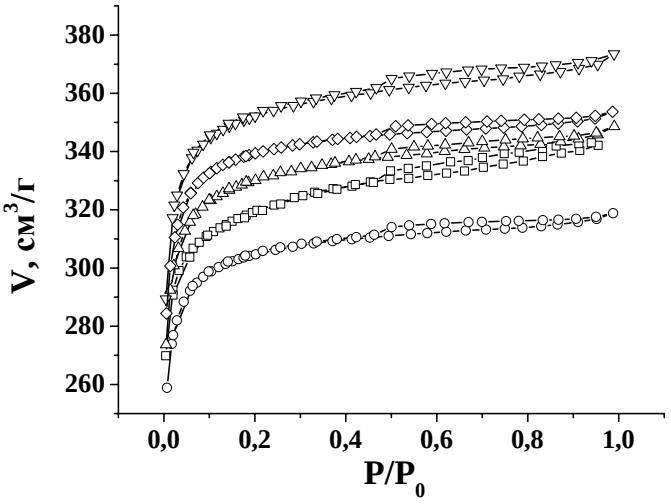



Рис. 3.32. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту при температурі -196 °С отримані для зразків С4 –□–, CN-0 –○–, CN-2 – Δ –, CN-4 – ∇ –, CN-6 –◊–

Ізотерми є типовими для I виду згідно з IUPAC класифікацією, для яких характерні петлі капілярно-конденсаційного гістерезису категорії H4 при відносному тиску ~0,5. Аналіз ізотерм сорбції дав можливість визначити параметри пористої структури зразків. Згідно з даними, що представлені в табл. 3.8, природа хімічного активатора суттєво впливає на зміну пористої структури і характер поверхні різних ПВМ. Найбільшу питому площу поверхні має зразок CN-4 з максимально розвинутою мікропористою структурою, яка складає 97% загальної площі поверхні.

*Таблиця 3.8*

**Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ**

| Зразок | $S_{total}$, м$^2$/г | $S_{micro}$, м$^2$/г | $S_{meso}$, м$^2$/г | $V_{total}$, см$^3$/г | $V_{micro}$, см$^3$/г |
|---|---|---|---|---|---|
| C4 | 1188 | 1148 | 40 | 0,521 | 0,469 |
| CN-0 | 1158 | 1130 | 27 | 0,493 | 0,453 |
| CN-2 | 1251 | 1219 | 31 | 0,539 | 0,491 |
| CN-4 | 1339 | 1303 | 36 | 0,577 | 0,523 |
| CN-6 | 1292 | 1261 | 31 | 0,547 | 0,504 |

Адсорбційну активність вуглецю по індикатору в міліграмах на 1 г продукту (рис.3.33) визначали за стандартними методиками. За результат аналізу було прийнято середнє значення двох незалежних обчислень, абсолютне відхилення між якими не перевищувало 10 мг на 1 г продукту.

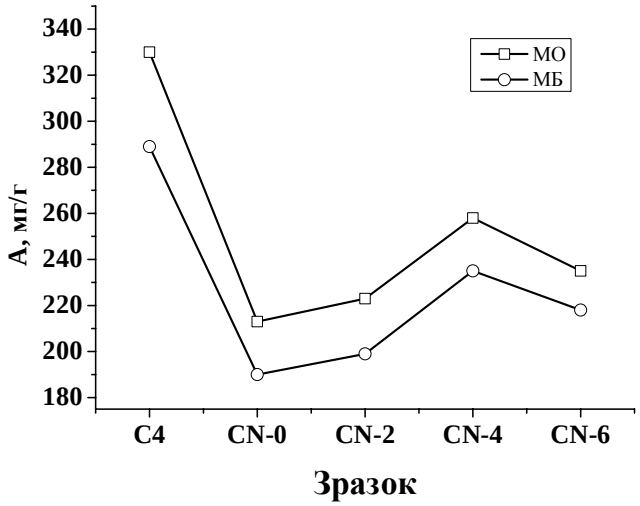



Рис. 3.33. Сорбційна активність азотовмісних вуглецевих матеріалів

Зразки CN-0, CN-2 що характеризуються мікропористою структурою (табл. 3.8), володіють низькою адсорбційною активністю за МБ порівняно з вихідним матеріалом C4. Це пояснюється тим, що при окисленні зразка C4 азотною кислотою відбувається зменшення питомої площі поверхні та об’єму пор (CN-0). Такі зміни зумовлені адсорбцією йонів і молекул

реактивних речовин, які здатні займати деякий об'єм пор, а також збільшенням кількості кисневмісних груп кислотного характеру та формуванням нових поверхневих гетероатомів, які можуть міцно осідати на вході і стінках пор, доступних для адсорбції $N_2$. Термічна обробка при $T \leq 450$ °C викликає зростання питомої площі поверхні (CN-2), що зумовлено десорбцією води, побічних продуктів синтезу і видаленням функціональних груп з поверхні матеріалу та збільшенням адсорбційної активності по МО та МБ, пов'язане із збільшенням об'єму мікропор порівняно з CN-0.

Зразок CN-4 володіє максимальною питомою площею поверхні (1339 $м^2/г$), яка в основному забезпечується мікропорами 97 %. Характерною ознакою є збільшення пористого об'єму, що забезпечує високі значення адсорбційної активності 235 мг/г для МБ та ≈ 260 мг/г для МО. Для матеріалу CN-6 відбувається вигорання вуглецевого матеріалу за участю гетероатомів Оксигену, в результаті чого зменшується мікропориста поверхня. Зразок, отриманий при температурах вище 550 °C, як сорбент характеризується нижчою адсорбційною здатністю по відношенню поглинання індикатора з водного розчину.

## 3.7 Функціональні групи на поверхні вуглецю і їх вплив на сорбційні та структурні властивості отриманих матеріалів

Для високопористих вуглецевий матеріалів симетричні коливні моди усіх пар $sp^2$-гібридизованих атомів Карбону є чутливими до впливу електромагнітних полів, дія яких дозволяє отримати інформацію про структурні зміни матеріалу за допомогою методу комбінаційного розсіяння світла (КРС). Дослідження структурних змін матеріалу С31 були проведені методом КРС в діапазоні частот 750÷1850 $см^{-1}$.

Експериментальний спектр зразка С31 (рис. 3.34) характеризується наявністю двох характерними для вуглецевих матеріалів [145], [146] фононних смуг першого порядку КРС так звані G-мода (~ 1590 $см^{-1}$) та D-

мода (~1355 см$^{-1}$). G-коливна смуга характеризує коливні моди розтягу-стиску усіх пар $sp^2$-гібридизованих атомів Карбону ідеальної ґратки графіту. D-коливна смуга відповізає дефектній розупорядкованій ґратці графіту і характеризує коливні моді $sp^2$-зв'язаних атомів Карбону в ароматичних кільцях на крайових площинах і дефектах графенових шарів [147]. Параметри фононних смуг першого порядку КРС (відносна інтенсивність та повна ширина лінії на половині висоти) дозволяють отримати інформацію про ступінь дефектності кристалічної структури ПВМ.

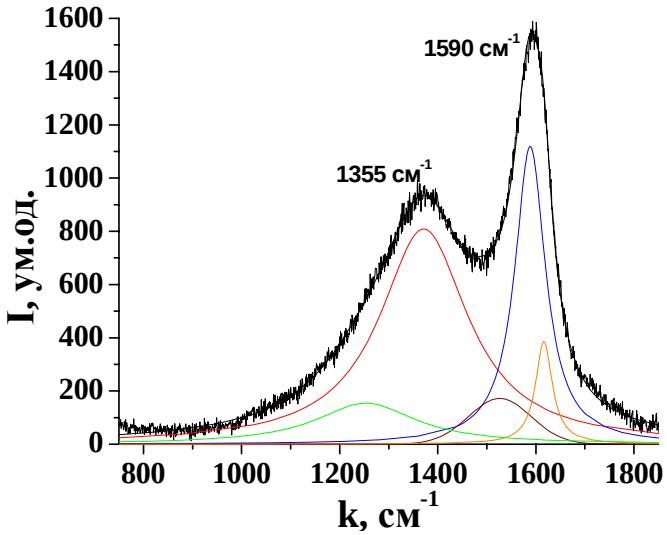



Рис. 3.34. Спектр комбінаційного розсіювання світла, отриманий для ПВМ

Положення максимумів фотонних смуг знаходилися із застосуванням розділення суперпозицією функцій Лоренца та Гауса. Апроксимація фотонного спектру функціями Лоренца та Гауса дозволили виявити наступні смуги:

- G-смуга (1579÷1589 см$^{-1}$), яка відповідає коливній моді розтягу-стиску ($E_{2g}$ симетрія) $sp^2$-зв'язаного вуглецю ідеальної ґратки графіту;
- D1-смуга (1349÷1371 см$^{-1}$), яка характеризує розпуродковану ґратку графіту;
- D2-смуга (1605÷1616 см$^{-1}$), яка зумовлена також структурним розупорядкуванням кристалічної ґратки графіту і спостерігається як крило G смуги (поверхня графенового шару $E_{2g}$ симетрія ) [148];

- D3-смуга (1514÷1551 $см^{-1}$), що відповідає частці аморфного вуглецю, а також органічним молекулам чи функціональним групам [149];
- D4-смуга (1129÷1253 $см^{-1}$), яка обумовлена розупорядкованістю ґратки графіту за рахунок *sp*-гібридизованим вуглецевим ланцюжкам та йонним домішкам [150].

В даному випадку важливим стає питання про стан поверхні частинок. Функціональні групи впливають на гідрофільність поверхні ПВМ змінюють електростатичне поле пор, яке підсилює взаємодію з поляризованими молекулами води [151, 152], і тим самим збільшують питому ємність електродів через покращення доступності йонів електроліту до пор і відповідно залучення додаткової поверхні для утворення ПЕШ.

Наступним етапом дослідження стало вивчення стану поверхні ПВМ ІЧ-спектроскопії. (рис.3.35). Спектр ПВМ отриманий на приладі FT-IR Thermo Nicolet у режимі відбиття. Дослідний зразок змішувався з KBr у співвідношенні 1:100. ІЧ-спектри вуглецевих матеріалів характеризуються смугами поглинання в усьому робочому діапазоні, який знаходиться в межах інфрачервоної області 500 $см^{-1}$ ÷ 4000 $см^{-1}$. Варто зазначити, що смуга поглинання може вказувати одночасно на різні види хімічних зв’язків або бути результатом накладання спектрів різних типів груп [153].

На спектрі чітко проглядається мода поглинання при 555 $см^{-1}$, яка відповідає скелетним коливанням атомів Карбону, та широка смуга поглинання 2500÷3800 $см^{-1}$, яку приписують валентним поглинанням О-Н спиртових і фенольних сполук. Смуга поглинання в околі 3473 $см^{-1}$ відноситься до коливань зв’язку О-Н, що належить фізично адсорбованій воді.

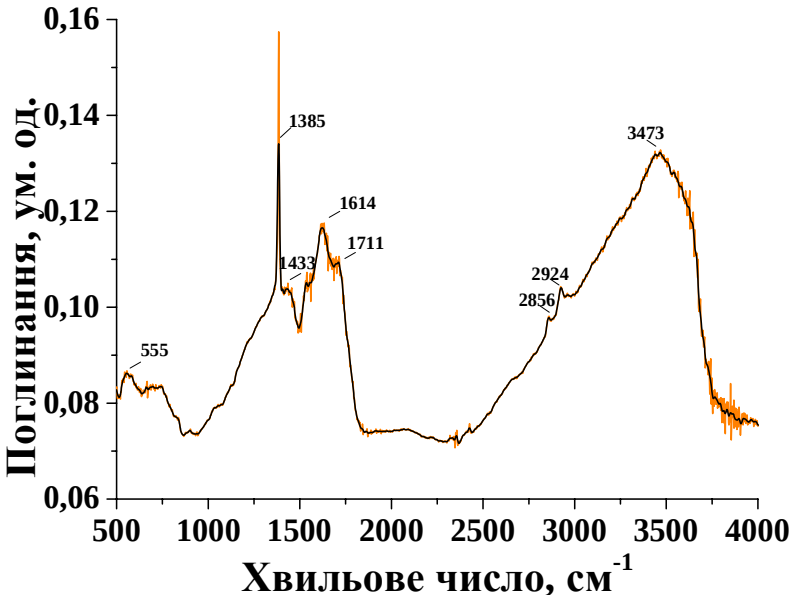



Рис.3.35. ІЧ спектр поверхні термічно модифікованого вуглецевого матеріалу

На ІЧ спектрі вихідного матеріалу спостерігаються моди 2856 $см^{-1}$ та 2924 $см^{-1}$, які приписують асиметричним та симетричним С-Н коливанням у $CH_2$ групах. Смуга коливання при 1385 $см^{-1}$ свідчить про наявність на поверхні ПВМ спиртових сполук та відповідає деформаційним О-Н коливанням. Присутність алкенів підтверджується модами 1433 $см^{-1}$ та 1614 $см^{-1}$, які відповідно характеризують валентні коливання С-Н зв'язків у $CH_2/CH_3$ групах та С=С ароматичних кілець. Крім того, на спектрі вихідного матеріалу присутні смуги поглинання в околі 1711 $см^{-1}$ та 2924 $см^{-1}$, які приписують валентним коливанням зв'язків С=О і С-Н в кетонах [154]. Крім того, присутність в спектрі інтенсивних смуг поглинання при з максимумами при 1385, 1614 $см^{-1}$може свідчити про наявність в складі калієвих солей карбонових кислот. Згідно з даними Марша та співавторів [155], активація вуглецевого матеріалу під дією КОН супроводжується протіканням реакцій газифікації, при яких Карбон окислюється до СО та $CO_2$, що сприяє розвитку пористої структури з утворенням вторинних продуктів ($K_2CO_3$). Варто також відмітити, що при високих температурах (550-900 ºС) можливий момент з утворенням металічного калію, який впроваджується між графітовими шарами в результаті відновлення $K_2O$ вуглецем. Руйнування хімічно

обробленого зразка до порошкоподібного стану на етапі карбонізації та формування пористості після відмивання водою пов’язане саме із утворенням зазначених солей. Вони не забезпечують об’єднання полімерних комплексів на етапі термічної обробки і вимиваються водою, тим самим розкриваючи внутрішню структуру.

Таким чином, під дією лугу відбуваються значні зміни структури вуглецевого матеріалу з утворенням солей карбонових кислот. В результаті хімічної модифікації та термічної обробки відбувається видалення поверхневих функціональних сполук Оксигену з поверхні ПВМ.

## ВИСНОВКИ ІІІ РОЗДІЛУ

1. Отримано активований вуглець шляхом карбонізації рослинної сировини при температурах 300…900 ºС та наступної хімічної активації вуглецевовмісного прекурсора гідроксидом калію. Встановлено, що в залежності від умов та режимів, пористий матеріал володіє різною морфологією та розподілом пор за розмірами.

2. Аналіз стурктурно-адсорбційних характеристик вуглецевих матеріалів показав, що зростання температури сприяє зменшенню питомої площі поверхні та сумарного об’єму пор внаслідок виродження вузьких мікропор та трансформації вуглецевої матриці. Оптимізація параметрів модифікації дозволяє отримати матеріал з розвиненою мікро- та мезопористою структурою та широким розподілом пор за розміром (2-25 нм).

3. Отримані дані методом малокутового рентгенівського розсіяння вказують на те, що хімічна активація вуглецевого матеріалу викликає зміни у фрактальній структурі зразка. Збільшення процентного вмісту КОН призводить до зростання константи Порода з 0,46 $Å^{-3}$ до 0,57 $Å^{-3}$, а отже, і до збільшення повної площі пор. Залежність інваріанта Порода є пропорційним до повного об’єму пор і корелює зі зміною густини матеріалів.

4. На основі сорбційних досліджень встановлено, що температура карбонізації і співвідношення КОН/С пов’язані між собою та суттєво впливають на сорбційні властивості досліджуваних зразків. Максимальною адсорбційною активністю по індикатору володіють матеріали карбонізовані при температурах 300…400 ºС, причому спостерігається покращення сорбційної здатності вуглецю із збільшенням кількості КОН на етапі хімічної активації.

5. За допомогою взаємодоповнюючих методів хімічної активації сировини рослинного походження та подальшої термічної обробки можна отримати високопористі активовані вуглеці з широким розподілом пор за радіусами та хорошими сорбційними властивостями. При визначенні адсорбційної активності по індикатору для зразків, оброблених

ортофосфорною кислотою найкращими сорбційними властивостями характеризуються вуглецеві матеріали з мезопористою структурою ($S_{meso}$ = 560-870 м$^2$/г), а активовані азотовмісні вуглеці володіють дещо нижчими значеннями адсорбційної активності ($A_{МБ}$ =235 мг/г, $A_{МО}$=260 мг/г).

6. Показано, що функціональні групи покращують гідрофільність поверхні активованого вуглецю розчином електроліту і тим самим збільшують питому ємність електродів через покращення доступності іонів електроліту до пор і відповідно залучення додаткової поверхні для утворення ПЕШ.

# РОЗДІЛ IV.
# ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТА МЕХАНІЗМІВ ЄМНІСНОГО НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ПВМ/ЕЛЕКТРОЛІТ

## 4.1 Вплив співідношення КОН/вуглець на поведінку конденсаторної системи, сформованої на його основі

Параметри конденсаторів, що працюють за принципом заряду/розряду ПЕШ визначаються фізико-хімічними властивостями електродного матеріалу (площа розвинутої поверхні, розподіл пор за розмірами, гідрофільність поверхні і т.д.), в якості якого, в переважній більшості випадків, використовують активоване вугілля [156, 157]. Переваги активованого вугілля над іншими електродними матеріалами полягають в його хімічній стійкості, яка забезпечує блокування фарадеївських процесів на міжфазній границі, відносно високій електропровідності, дешевизні. Крім того, даний матеріал легко піддається різним технологічним обробкам (термічній, лазерній, хімічній, електричній [142]), що дозволяє цілеспрямовано змінювати його параметри.

Унікальна здатність атомів вуглецю утворювати валентні стани з різною гібридизацією атомних орбіталей створює передумови вивчення технологічних умов його отримання при карбонізації вихідної сировини та наступній хімічній активації. У результаті карбонізації сировини рослинного походження отримується матеріал, що містить до 90 % вуглецю. Ступінь графітизації та аморфності структури отриманого вуглецю залежить від температури термічної та умов хімічної обробки. Поверхня отриманого ПВМ суттєво різна в залежності від способу хімічної активації. Остаточні властивості отриманих ПВМ залежать від ряду чинників, наприклад, температури карбонізації вихідної сировини та середовища, в якому вона відбувається, і подальших умов та режимів хімічної активації. Накопичення електричного заряду в ЕК на основі ПВМ у водному електроліті відбувається, головним чином, за рахунок заряд/розряду ПЕШ, утвореного на межі розділу

електрод ‖ електроліт. Водночас на поверхні вуглецевого матеріалу виникають фарадеївські процеси накопичення електричної енергії за рахунок протікання окисно-відновних реакцій [158]. У результаті цього виникають вільні електрони, які в свою чергу також беруть участь у формуванні ПЕШ. Електрохімічний процес заряду можна подати як:

$$2E_s + K^+ + A^- = E^- \| K^+ + E^+ \| A^-, \quad (4.1)$$

тут $E_s$ – поверхня пористої структури ПВМ, $K^+$ і $A^-$ – катіони і аніони електроліту, ‖ – ПЕШ, в якому акумулюється заряд за механізмом фізичної адсорбції.

Для вивчення електрохімічних процесів на межі розділу ПВМ – електроліт використано метод ЕІС, який дозволив детальніше встановити взаємозв'язок між внутрішньою структурою електродного вуглецевого матеріалу та його поведінкою у водному розчині електроліту.

Даний метод є найбільш доцільним для розв'язання вище вказаної задачі, оскільки дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ($\nu = 10^6 - 10^{-3}$ Гц) [159].

Структурне моделювання передбачуваних процесів на базі експериментальних даних, отриманих методом ЕІС, базується на системному підході, при якому досліджуваний об'єкт розглядається як ЕЕС, яка включає елементи, що характеризують фазову межу розділу електрод / електроліт. ЕЕС являє собою спрощену модель реальних процесів у досліджуваній системі, які створюють опір електричному струму. Базовим критерієм при виборі еквівалентної схеми є цілісний фізичний зміст всіх її структурних елементів при умові оптимальної апроксимації експериментальних годографів імпедансу – $\mathrm{Im}\,Z = f(\mathrm{Re}\,Z)$. Для одержання діаграм Найквіста було використано двохохелектродну електрохімічну комірку (рис. 4.1), електроди якої виготовлялись у формі ламельок із суміші складу:

$$<\text{ПВМ}> : <\text{СД}> = <75> : <25>, \quad (4.2)$$

де СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором

та поміщались в двохелектродну комірку типорозміру “2525”, після чого герметизувались. У якості електроліту використовувався 30 % розчин КОН. Імпедансні дослідження проводились на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA-2.

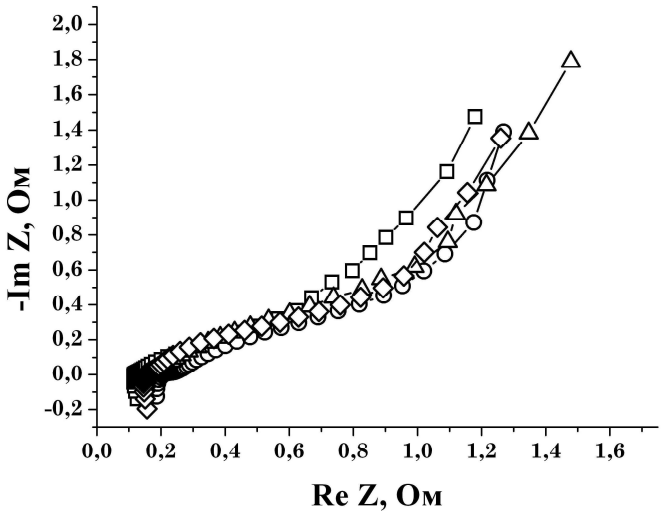



Рис. 4.1. Діаграми Найквіста для конденсаторних систем на основі ПВМ. С31 —□—, С32 —○—, С33 —Δ—, С34 —◊—

Одержані експериментальні криві мають типовий вигляд для ємнісного накопичення електричного заряду на межі розділ ПВМ/електроліт. На даних діаграмах в області високих частот для всіх матеріалів спостерігається ділянка у вигляді півкола, яка свідчить про наявність фарадеївських процесів, у яких беруть участь катіони $K^+$ та поверхневі ОН-групи [160].

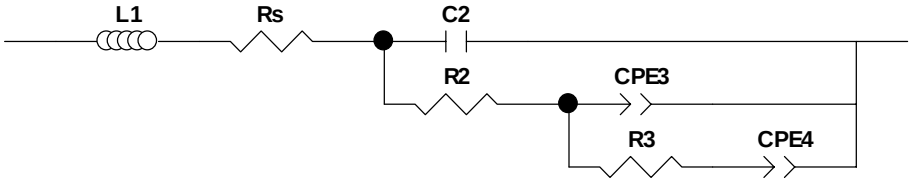



Рис. 4.2. Еквівалентна електрична схема, отримана для системи ПВМ/водний електроліт

Для наближення експериментальних кривих, які описують процес електродної поляризації на всіх етапах електрохімічного впровадження, нами була використана ЕЕС, подана на рис. 4.2. У даній схемі елемент $L_1$ відображає

індуктивну поведінку електрохімічної системи, яка обумовлена металевими частинами корпусу. Опір $R_s$ включає в себе опір електроліту, контактів та підвідних проводів. Наступні елементи схеми відповідають за дифузійні процеси в порах вуглецевого матеріалу та накопичення електричних зарядів на межі розділу електроліт-вуглець. Зокрема, ланка $C_2 \parallel R_2$ відповідає за вказані процеси в транспортних порах, до яких відносять макро- і мезопори ПВМ; ланка $CPE_3 \parallel R_3\text{-}CPE_4$ – в мікропорах. Використання даної ЕЕС дало можливість досить добре наблизити експериментальний спектр до розрахункового та отримати значення параметрів, що входять в схему (табл. 4.1).

*Таблиця 4.1*

**Параметри ЕЕС, що моделює електрохімічні процеси в ЕК**

| Зразок | $L_1$, мкГн | $R_s$, Ом | $C_2$, мФ | $R_2$, мОм | $CPE_3$-T, Ом | $CPE_3$-P | $R_3$, Ом | $CPE_4$-T, Ф | $CPE_4$-P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| С31 | 0,24 | 0.17 | 0,008 | 46 | 1.44 | 0.55 | 1.001 | 5.732 | 0.89 |
| С32 | 0,20 | 0.19 | 0.291 | 40 | 1.21 | 0.53 | 1.894 | 5.312 | 0.99 |
| С33 | 0,19 | 0.15 | 0.680 | 18 | 1.02 | 0.58 | 1.817 | 3.488 | 0.89 |
| С34 | 0,22 | 0.15 | 11,18 | 13 | 0.87 | 0.64 | 1.056 | 5.14 | 0.81 |

Коефіцієнт Крамерса-Кронінга при цьому не перевищував $5 \cdot 10^{-4}$, відмінність експериментальних і модельних кривих не перевищує 5 %. Як слідує із даних табл. 4.1, значення $L_1$ та $R_s$ практично не змінюється, що зумовлено незмінністю конфігурації електрохімічної комірки та сталістю концентрації використовуваного розчину електроліту. Збільшення ємності $C_2$ та відповідне зменшення опору $R_2$ обумовлені, найбільш ймовірно, зростанням частки макро- і мезопор у ПВМ в загальній кількості пор при приведенні

термохімічної обробки. При моделюванні годографів імпедансу нами був використаний елемент постійної фази *CPE*, імпеданс кого, згідно з [159], визначається рівністю $Z_{CPE} = CPE_T(j\omega)^{-CPE_P}$. У даній рівності параметр $CPE_P$ враховує фазове відхилення та, відповідно, тип процесу, що моделюється. При значенні $CPE_P$, близькому до 1, даний елемент характеризує ємнісну поведінку системи, при $CPE_P \sim 0{,}5$ – дифузійну. Введення данного елемента обумовлене фрактальною будовою ПВМ [161] і, як наслідок, неоднорідним розподілом носіїв заряду на межі розділу електрод-електроліт. У загальному вигляді його розглядають як результат дифузії до нерівномірно доступної поверхні, якій формально приписується дробова розмірність (фрактальна поверхня), або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. У такому випадку отримується спотворена ємність. Саме в такій формі *CPE*-елемент представляється в більшості публікацій. Нерідко ця властивість поверхні ототожнюється з шорсткістю.

Виходячи з цього та даних моделювання бачимо, що елемент $CPE_3$ відповідає за дифузійні обмеження щодо перенесення іонів електроліту в мікропорах (значення елемента $CPE_3$-P є близьким до 0,5), причому його поведінка є аналогічною до зміни параметра $R_2$. На нашу думку, це також обумовлене зростанням частки мікропор у ПВМ, як наслідок, відхиленням поведінки цього елемента від ідеальної (для зразка С34 значення елемента $CPE_P$ рівне 0,64). Значення опору $R_3$ залишається практично незмінним, що вказує на незначний вплив термохімічної обробки ПВМ на його електронну конфігурації та електропровідні властивості. Більш суттєвих змін зазнає параметр $CPE_4$, який за даними табл. 4.1 можна віднести до елемента постійної фази ємнісного типу (значення $CPE_4$-P є близьким до 1), що відображає ємність ПЕШ на межі розділу електроліт-ПВМ у мікропорах.

Подана еквівалентна електрична схема досить детально характеризує процес накопичення електричного заряду і дала можливість визначити основні ємнісні характеристики досліджуваних вуглецевих зразків (табл. 4.2).

Згідно з даними електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС)

питома ємність електрохімічного конденсатора приведена до одиниці активної маси електрода знаходились за формулою:

$$C = \frac{-1}{2\pi f \cdot \mathrm{Im}\, Z}, \qquad (4.3)$$

де $f$ – частота, $\mathrm{Im}\, Z$ – уявна складова імпедансу, $m$ – маса ПВМ. Дані ЕІС моделювали до типових еквівалентних електричних схем (ЕЕС) за допомогою комп'ютерної програми ZView-2.

Із метою виявлення протікання можливих хімічних реакцій, які вносять вклад у загальну ємність конденсаторних систем, проводились потенціодинамічні дослідження в області потенціалів 0-1 В.

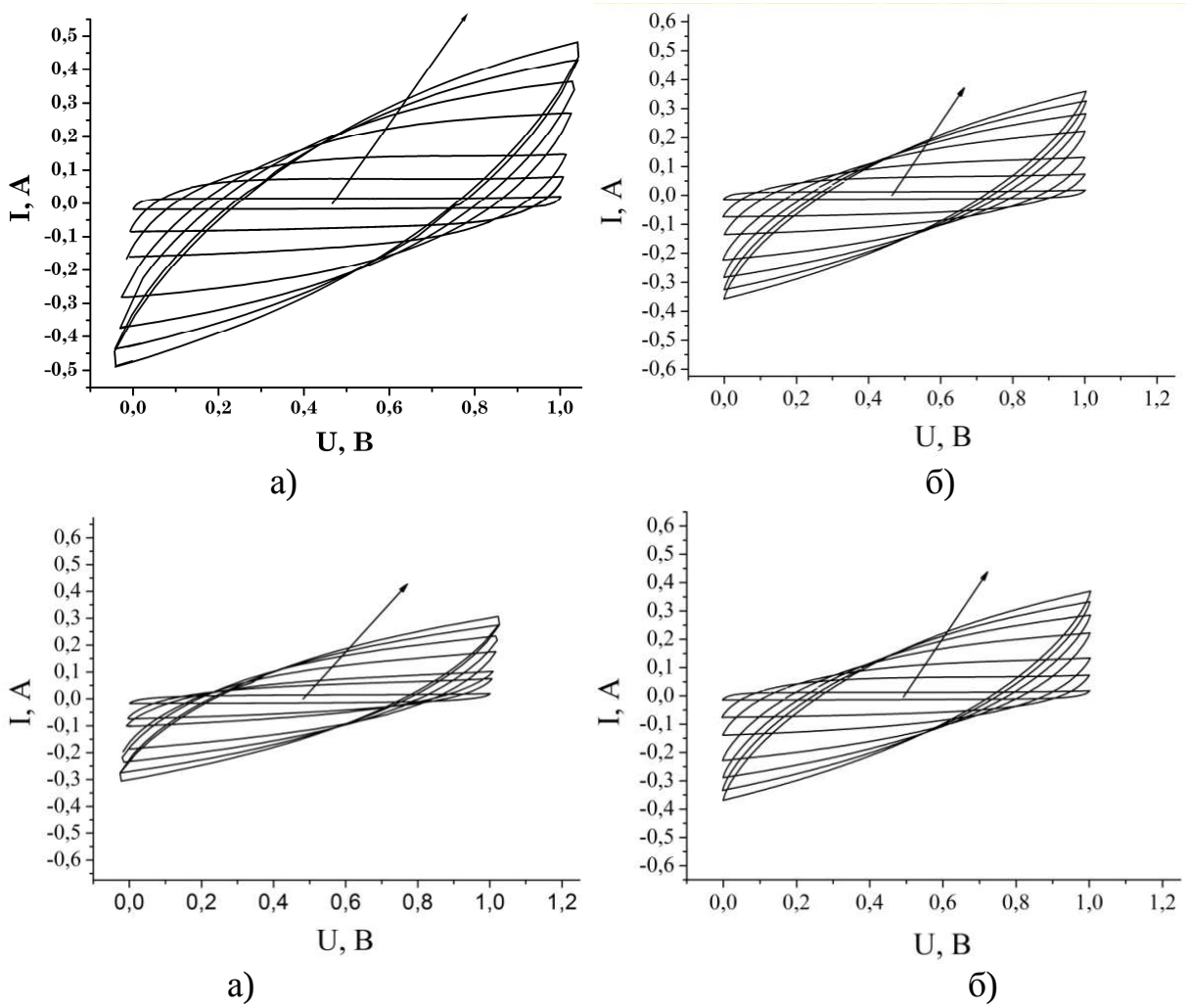



Рис. 4.3. Циклічні вольтамперограми для зразків: С31(а), С32(б), С33(в), С34(г). Швидкість сканування – 1,5,10,20,30,40,50 мВ/с (Стрілка вказує на напрям збільшення швидкості сканування *s*)

На рис. 4.3 зображені циклічні вольтамперограми ЕК. Усі досліджувані зразки проявляють ідеальну поляризацію при малих швидкостях сканування ($s$ = 1-10 мВ/с). При зростанні швидкості сканування спостерігається незначне викривлення вольтамперограм та відхилення їх від прямокутної форми, яке може бути пов'язане зі збільшенням внутрішнього опору ЕК і є початковою стадією ефекту "голодування електроліту", коли заряджені іони електроліту видаляються при їх адсорбції на границях ПЕШ [162]. Слід також відзначити, що на жодній із кривих не спостерігається видимих піків, як на позитивній, так і на негативній ділянці вольтамперограми у всьому діапазоні потенціалів дослідження, яке є характерним насамперед для гальванічних елементів [163]. Тому можна відмітити хімічну та електрохімічну стійкість досліджуваної системи електрод/електроліт. Для всіх зразків струм зростає із підвищенням швидкості сканування. Для зразка С31 при швидкостях сканування 20 мВ/с значення струму є в 1,5 рази більшим за відповідні значення струмів для зразків С32 та С34.

На рис. 4.4. показані циклічні вольтамперограми вуглецевих матеріалів в 30 % водному розчині КОН при лінійній розгортці і електродного потенціалу 1 мВ/с та 5 мВ/с. Представлені вольтамперограми є типовими для інших зразків. При швидкості сканування $s$ = 1 мВ/с криві мають симетричну, майже прямокутну форму без очевидних редокс піків, що вказує на домінування процесів електростатичного накопичення електричного заряду на межі розділу електрод/електроліт [151]. Незначний пік при потенціалах 0,85…1 В зумовлений виділенням кисню, який розчинений в електроліті та адсорбований поверхнею активного матеріалу [164]. Порівнюючи вольтамперограми при швидкості сканування 5 мВ/с, можна відмітити, що для всіх зразків в додатній області потенціалів спостерігається незначний пік. Якщо врахувати, що в цій області ємність матеріалу забезпечується переважно негативними йонами електроліту – ОН-групами, то можна зробити висновок про можливий процес інтеркаляції цих груп в пори матеріалу електрода.

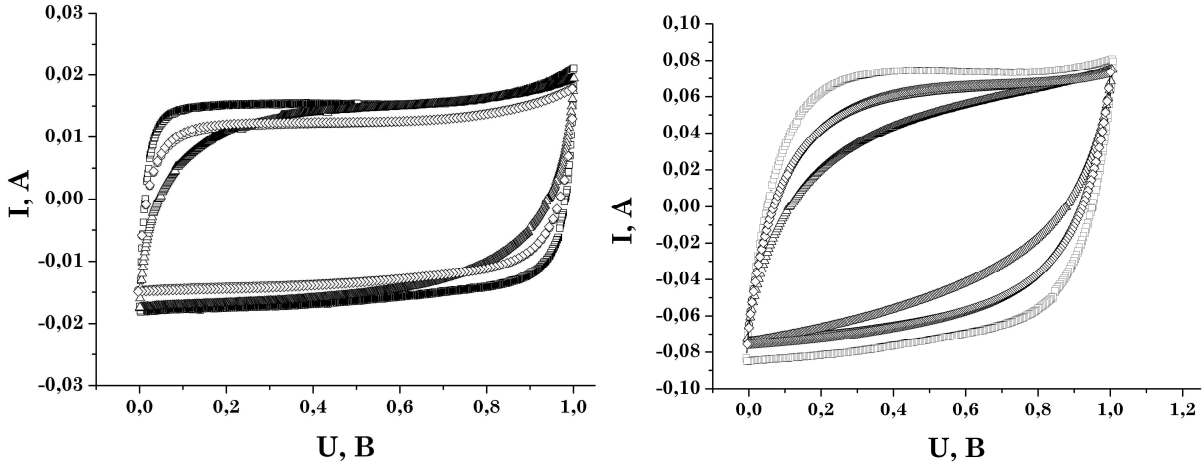



Рис 4.4. Потенціодинамічні криві ПВМ, знятих при швидкостях сканування: а) $s$ = 0,1 мВ/с; б) $s$ = 0,5 мВ/с. С31 —□—, С32 —○—, С33 —Δ—, С34 —◊—

Із використанням отриманих циклічних вольтамперограм обчислені значення питомої ємності досліджених зразків при швидкості сканування 1 мВ/с. Значення питомої ємності за даними потенціодинамічних досліджень обчислювались за формулою:

$$C = \frac{2I}{s\,m}, \qquad (4.4)$$

де $I$ – струм анодної або катодної гілок вольтамперограми, $s$ – швидкість сканування, $m$ – маса ПВМ. Враховуючи те, що на отриманих вольтамперограмах не спостерігаються видимих піків, як це має місце при дослідженні гальванічних елементів (батарей живлення), можна стверджувати про хімічну та електрохімічну стійкість даного електроліту у прикладеній області потенціалів [165].

Розрядні криві демонструють лінійну залежність напруги від розрядного струму, що характеризує ємнісну поведінку суперконденсаторів, сформованих на основі досліджуваного матеріалу (рис. 4.5).

За результатами гальваностатичного дослідження отримані значення питомої ємності при струмі розряду 15 мА (табл. 4.2). Питома ємність розраховувалась за формулою:

$$C = \frac{2I\,t_p}{[(\mathrm{U_m} - \Delta U)]m}, \qquad (4.5)$$

де $I$ – заряд/розрядний струм, $t_p$ – час розряду, $U_m$ – максимальна напруга, $\Delta U$ –спад напруги при замиканні розрядного кола, $m$ – маса ПВМ. Внутрішній опір визначався за стрибком потенціалу після десяти циклів заряд/розряду:

$$\Delta U = IR \tag{4.6}$$

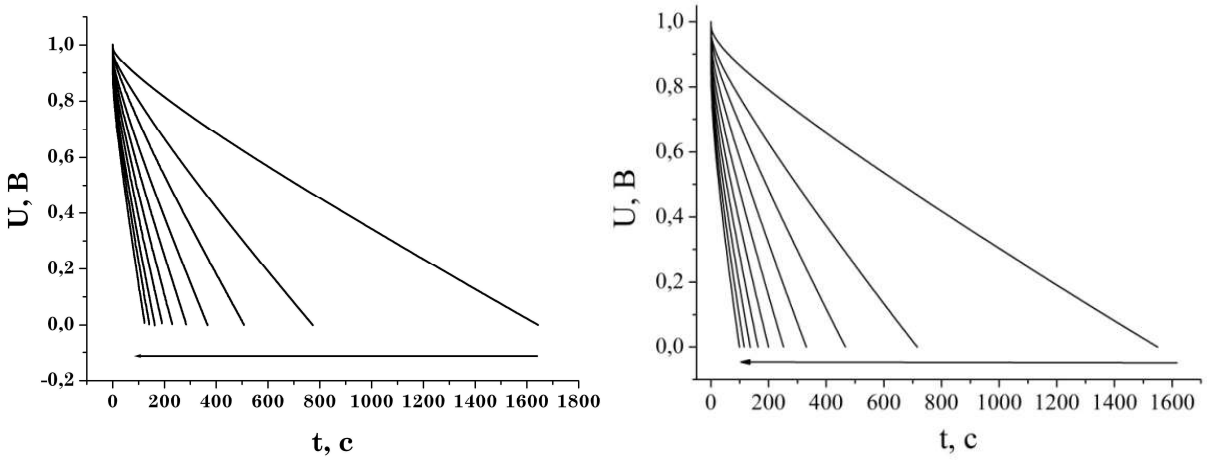



Рис. 4.5. Розрядні криві ЕК на основі вуглецевого матеріалу:С31(а), С34(б). Стрілка вказує напрям зростання розрядного струму від 10 до 100 мА з кроком 10 мА

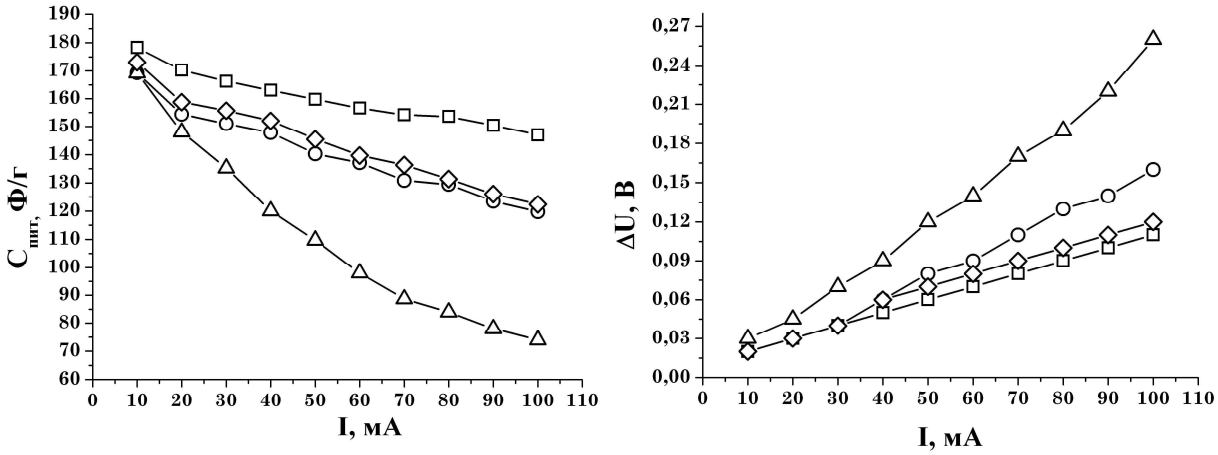
Значення питомої ємності суперконденсаторів, отримані цим методом співпадають з результатами, які були отримані методом вольтамерометрії в межах допустимої похибки.

*Таблиця 4.2*

**Питома ємність досліджуваних ПВМ, Ф/г**

| Зразок | Методика дослідження | | |
|---|---|---|---|
| | Хронопотенціометрія | Вольтамперометрія | Імпедансна спектроскопія |
| С31 | 178 | 168 | 169 |
| С32 | 162 | 160 | 163 |
| С33 | 156 | 152 | 154 |
| С34 | 165 | 164 | 163 |

Зменшення питомої ємності досліджуваних матеріалів при збільшенні густини струму (рис. 4.6а) пов’язано з тим, що не всі мікропори беруть участь у процесах заряду/розряду поверхні матеріалу. Останній факт призводить до поступового зростання опору і, як наслідок, збільшення стрибка напруги ЕК при розряді (рис. 4.6, б).




а) б)

Рис 4.6. Залежності питомої ємності ПВМ (а) та стрибка напруги (б) ЕК від струму розряду. С31 —□—, С32 —○—, С33 —Δ—, С34 —◊—

Для всіх зразків характерний монотонний спад ємності при збільшенні розрядного струму. Для зразка С33 при зростанні струму від 10 мА до 100 мА ємність спадає на 53 %. Найменший спад ємності характерний для зразка С31, оскільки його питома ємність при струмі розряду $I$ = 10 мА становила 178 Ф/г, а зміна ємності при зростанні струму до 100 мА не перевищувала 18 %. Із рис. 4.6, б також видно, що для зразків С31, С32 та С33 спад напруги при максимальному струмі розряду $I$ = 100 мА не перевищував 14 %. Характерною ознакою для даної групи зразків є також і те, що при струмах розряду 10-30 мА спад напруги є практично однаковим, що вказує на однакову кількість вільних носіїв заряду, які беруть участь у формування ПЕШ. Найбільший спад напруги спостерігався для ЕК на основі ПВМ, отриманого шляхом карбонізації та подальшої активації у співвідношенні – С:КОН = 1:3 і становив 24 %.

## 4.2 Вплив температури карбонізації на питомі ємнісні характеристики ПВМ

У залежності від температури карбонізації вихідної сировини та відношення вуглецю і гідроксиду калію отримано серію із 28 зразків [166]. На рис. 4.7 представлено розрядні криві досліджуваних ЕК, електроди яких виготовлені із ПВМ отриманих при різних температурах карбонізації вихідної сировини з наступною активацією гідроксидом калію та водою у співвідношенні1:1:1.

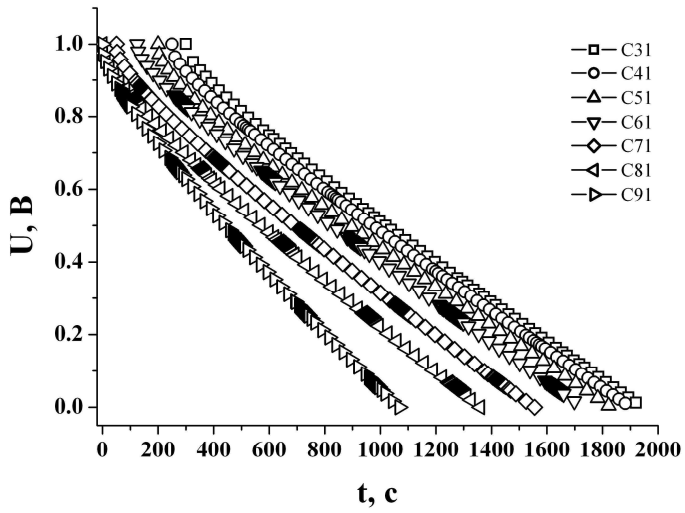



Рис. 4.7. Розрядні криві ЕК при сталому струмі розряду рівному 10 мА

Розрядні криві демонструють лінійну залежність напруги від розрядного струму, що характеризує ємнісну поведінку суперконденсаторів, сформованих на основі досліджуваного матеріалу. Отриманий ПВМ є хімічно стійким до використовуваного електроліту і вклад псевдоємності від окисно-відновних реакцій на межі розділу електрод-електроліт є відсутній.

З кривих, отриманих гальваностатичним методом можна зробити висновок, що термічна обробка вуглецевого матеріалу призводить до покращення електрохімічних властивостей досліджуваних зразків.

Із метою виявлення протікання можливих хімічних реакцій, які вносять вклад у загальну ємність конденсаторних систем, проводились потенціодинамічні дослідження в області потенціалів 0-1 В. На рис. 4.8 представлені

циклічні вольтамперограми вуглецевих матеріалів в 30 % водному розчині КОН при лінійній розгортці електродного потенціалу 1 мВ/с та 5 мВ/с. Представлені вольтамперограми є типовими і для інших зразків.

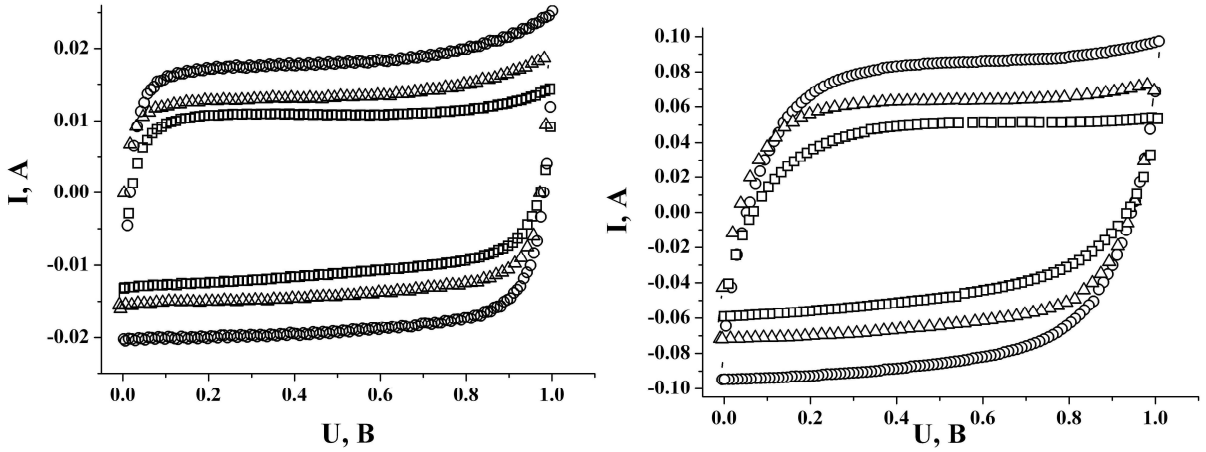



Рис. 4.8.Потенціодинамічнікриві ЕК, знятих при різних швидкостях сканування: а) *s* = 1 мВ/с; б) *s* = 5 мВ/с. С41 —○—, С51 —Δ—, С91—□—

Форми вольтамперограм не доказують будь-яку псевдоємнісну поведінку цих ЕК, оскільки не спостерігається жодних піків редокс реакцій в заданному діапазоні напруги. Загальний характер потенціодинамічних залежностей з лінійною розгорткою електродного потенціалу (*s* = 1 ÷ 5 мВ/с) ЕК на основі ПВМ є типовими для електрохімічних конденсаторів, що працюють за принципом заряд/розряду ПЕШ. Подані залежності, отримані для двохелектродної електрохімічної комірки, мають симетричну форму, що свідчить про квазіоборотність заряд/розряду ПЕШ. На циклічних вольтамперограмах відсутня наявність гострих максимумів. При швидкості сканування *s* = 1 мВ/с криві мають симетричну, майже прямокутну форму, це свідчить про те, що вклад в ємність суперконденсаторів від редокс-реакцій незначний, а висока питома ємність забезпечується зарядом ПЕШ [160]. Порівнюючи вольтамперограми при швидкості сканування 1 мВ/с, варто сказати, що для всіх зразків при потенціалах 0,85…1 В спостерігається незначний пік. Якщо врахувати, що в цій області ємність матеріалу

забезпечується переважно негативними йонами електроліту – ОН-групами, то можна зробити висновок про можливий процес входження цих груп в пори матеріалу електрода.

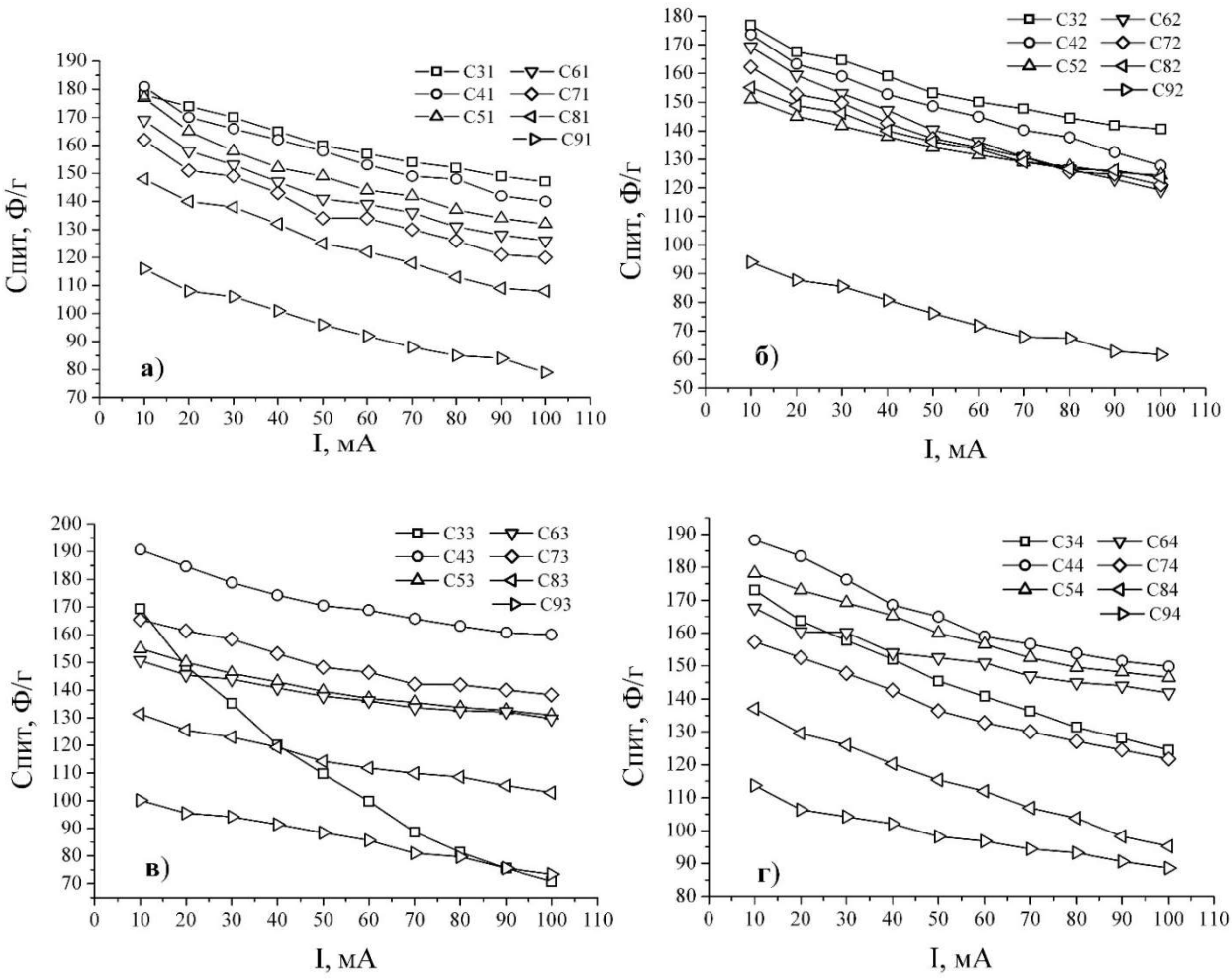



Рис. 4.9. Залежність питомої ємності ПВМ від температури карбонізації

Для дослідження впливу температури карбонізації вихідної сировини на питомі енергоємнісні характеристики отриманого ПВМ за результатами гальваностатичних досліджень розраховано величину питомої ємності для всіх зразків (рис. 4.9). При цьому струм розряду становив 50 мА.

Одержані результати опосередковано свідчать про те, що вказані технологічні прийоми дозволяють отримувати ПВМ, в якому формується система пор з оптимальним співвідношенням між об’ємними частками транспортних і робочих пор. Встановлено, що термічна обробка дозволяє отримати вуглецевий матеріал з величиною питомої ємності 150…195 Ф/г при величині

розрядного струму 50 мА, а стрибок напруги сформованих на його основі ЕК не перевищував 18 % від максимальної напруги, при розрядному струмі 100мА.

Аналіз залежностей отриманих кривих дериваторам (рис. 3.23, крива ТГ) дає підстави стверджувати, що при температурах від 25 ºС до 350 ºС маса зразків зменшується на 60 % внаслідок вигорання органіки вихідної сировини. Цьому процесу сприяє кисень, який входить до складу органічних сполук вихідної сировини. При цьому в даній області температур спостерігаються екзотермічні процеси (рис. 3.23, крива ДТА), які відповідають за розклад целюлози і лігніну [128]. При температурах 250-270 ºС, в залежності від сорту вихідної сировини, розкладається целюлоза, а при температурах вищих 320 ºС – лігнін. Подальше виділення тепла пов’язане з видаленням молекул $CO$ і $CO_2$ та утворенням функціональних груп за участі кисню. При температурах 450 ÷ 750 ºС відбувається інтенсивне формування пор з поглинанням тепла, про що свідчить ендотермічний процес, який бере початок у вказаному діапазоні температур. При подальшому нагріванні змін на кривій ДТГ немає, а зменшення маси в основному обумовлене виділенням водню, а також структурними перетвореннями вуглецевої матриці.

Як видно з рис. 4.9, при подвійній концентрації лугу для зразків С3-С5 спостерігається спад ємності. Це може бути пов’язано з тим, що при карбонізації матеріалу в інтервалі температур 300-500 ºС об’єм мікропор збільшується, проте не всі мікропори беруть участь у процесі заряд/розряду ПЕШ. Для зразка С6 питома ємність є найбільшою. Отриманий результат свідчить про те, що температура карбонізації t=600 ºС та співвідношення С:КОН= 1:4 є оптимальними умовами для отримання ефективних, високоємнісних конденсаторів. У такому матеріалі переважає мікропориста структура і мезопори вносять значний вклад в загальну площу. Із аналізу значень питомої ємності ПВМ можна сказати, що величина питомої площі поверхні досліджених зразків є великою і практично всі робочі пори приймають участь у процесах накопичення заряду, тобто відбувається

розкриття пористості. При вищих температурах спостерігається поступове спадання ємності. При високих температурах відбувається інтенсивне вигорання вуглецевого матеріалу, в результаті зменшується питома площа поверхні.

З кривих, що характеризують ємнісну поведінку ПВМ, в залежності від розрядного струму (рис. 4.10) можна зробити висновок, що термічна обробка вуглецевого матеріалу призводить до покращення електрохімічних властивостей досліджуваних зразків.

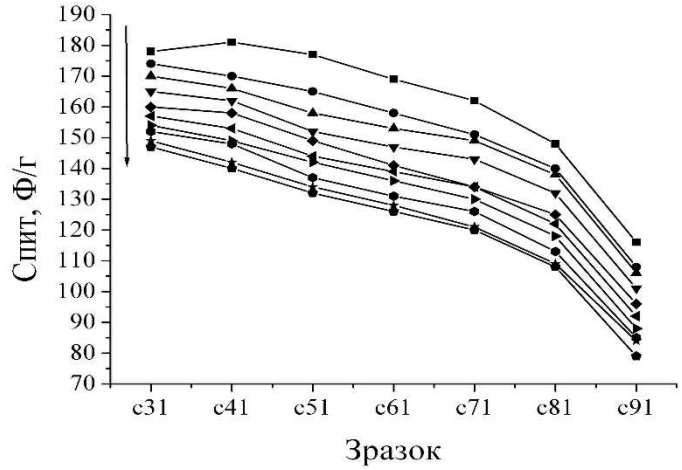



Рис. 4.10 Залежності питомої ємності ПВМ від струму розряду. Стрілка вказує напрям зростання струму від 10 до 100 мА з кроком 10 мА

Для зразка С91 при зростанні струму від 10 мА до 100 мА ємність спадає на 32 %. Найменший спад ємності характерний для зразка С31, оскільки його питома ємність при струмі розряду $I$ = 10 мА становила 178 Ф/г, а зміна ємності при зростанні струму до 100 мА не перевищувала 17 %. Із рис. 4.10 також видно, що для серії зразків С51-С71 величина питомої ємності при розрядному струмі 50 мА є практично однаковою і досягає 135-145 Ф/г. Характерною ознакою для даної групи зразків є також і те, що при струмах розряду 10-100 мА спад ємності не перевищує 25 %, що вказує на однакову кількість вільних носіїв заряду, які беруть участь у формування ПЕШ. Результати електрохімічних досліджень підтверджуються даними термічного аналізу. При температурах 450-700 °С виділяється основна кількість летучих

з’єднань, внаслідок чого відбувається розвиток пористості в основному мікропор з ефективними радіусами від 0,3 до 0,4 нм, а, значить, і значний ріст питомої поверхні [130]. Вище 750-800 °С відбувається виродження вузьких мікропор шляхом їхнього злиття, внаслідок чого об’єм пор, а, відповідно, і їх поверхня зменшується.

В табл. 4.3. подано розрахункові значення питомої ємності, отримані трьома різними методами.

*Таблиця 4.3*

**Питома ємність вуглецевих матеріалів, обчислена різними методами,Ф/г**

| Матеріал | Метод дослідження | | |
|---|---|---|---|
| | Хронопотенціометрія | Вольтамперометрія | Імпедансна спектроскопія |
| С31 | 178 | 168 | 169 |
| С41 | 181 | 170 | 175 |
| С51 | 177 | 155 | 153 |
| С61 | 169 | 166 | 165 |
| С71 | 162 | 150 | 154 |
| С81 | 148 | 136 | 140 |
| С91 | 116 | 110 | 109 |

Одним із важливих параметрів ЕК є кулонівська ефективність. Кулонівська ефективність – це відношення величин розрядної ємності до зарядної, яке характеризує відповідність режимів розряду до потужнісних можливостей суперконденсаторів, та може вказувати на наявність побічних хімічних і електрохімічних реакцій [125]. Кулонівську ефективність, як правило, визначають після 3-5 заряд/розрядних циклів, після яких досягається стабільне ущільнення подвійного електричного шару, та стабілізуються дифузійна та концентраційна поляризації. Із метою її

визначення були зняті зарядно-розрядні криві ЕК після 1000 циклів (рис. 4.11). Аналіз кулонівської ефективності, яка після декількох циклів стабілізується на рівні 97-99 % і практично не змінюється впродовж дослідження, це свідчить про те, що досліджуваний матеріал забезпечує стабільність конденсаторних систем та довговічність конденсатора. Зміна ємності протягом даного циклювання становить < 2 %.

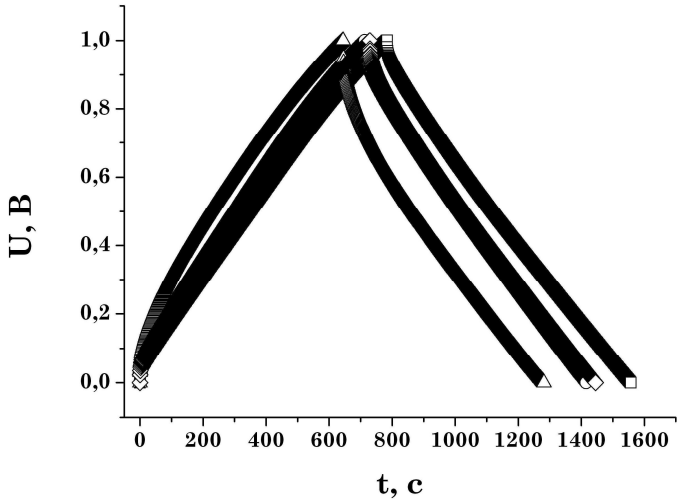



Рис. 4.11. Заряд-розрядні криві ЕК на основі ПВМ.Струм розряду 20 мА.
С31 —□—, С32 —○—, С33 —Δ—, С34 —◊—

## 4.3 Енергоємнісні параметри ЕК на основі хімічно модифікованого вуглецю у неводному електроліті

Однією із найважливіших умов, яка визначає ефективну роботу ЕК, є вибір електроліту (водний чи неводний) [167] та склад розчиненої солі чи основи [168]. Використання апротонних електролітів для електрохімічних конденсаторів має величезну перевагу через збільшення робочої напруги, оскільки діапазон електрохімічної стабільності таких електролітів значно ширший. А оскільки накопичена енергія збільшується пропорційно квадрату напруги та ємності, то це також є суттєвою перевагою порівняно з водними системами. Одним з найоптимальніших варіантів серед органічних електролітів є 1 М тетраетил амонію тетрафторборат в ацетонітрилі

[$(C_2H_5)_4NBF_4$ в $CH_3CN$] ($TEABF_4$/АЦ), який володіє хорошою розчинністю та високою електропровідністю. Для порівняння, при використанні водного 30% розчину КОН максимальна робоча напруга накопичувачів енергії не перевищує 1 В. Як відомо, робоча напруга суперконденсатора обмежена розкладом електроліту і для водних розчинів не перевищує 1,0 В. Перехід до апротонного електроліту ($TEABF_4$/АЦ) дозволяє підвищити робочу напругу суперконденсатора до 2,7 В. Незважаючи на вдвічі менші питомі ємності, що зумовлено гіршою здатністю до електростатичної адсорбції іонів неводного електроліту, забезпечує вищі максимальні питомі енергії, внаслідок значно вищої максимальної робочої напруги.З іншого боку внутрішній опір таких електролітів високий, і потрібна досить герметична ізоляція, для запобігання поглинання вологи, оскільки волога, що є у атмосфері спричиняє швидке псування ЕК. Відповідно, ціна виробництва таких пристроїв є високою. Симетричні електроди масою 0,5 г виготовлялись із досліджуваних ПВМ, поміщались в двохелектродну комірку, заливались розчином електроліту та герметизувались. При цьому, усі процедури проводились в сухому, осушеному $P_2O_5$ , боксі та при постійному продуванні інертним газом (аргон).

Добре відомо, що високі ємнісні характеристики ЕК здебільшого досягаються завдяки великій площі поверхневої області вуглецю, який використовують в якості електродів. Ємність таких пристроїв може бути покращена за рахунок більш ефективного використання всієї поверхні вуглецю. Враховуючи що питома ємність ПЕШ вуглецевих матеріалів складає біля 30 мФ/см$^2$ і беручи за основу вуглець з поверхневою областю близько 1000 м$^2$/г, є можливість обчислити максимальну питому ємність, яка складе приблизно 300 Ф/г. На практиці такого значення ємності досягнути фактично неможливо, оскільки поверхнева область вуглецю ніколи не буде повністю задіяна у формуванні ПЕШ. В реальних ЕК є декілька причин, які обмежують повне використання поверхневої області вуглецю:

1. Нездатність іонів електроліту проникати в окремі пори через їх дуже малий розмір та наявність пор, які мають форму шийки пляшки.

2. Низьке змочування поверхневої області електролітом внаслідок гідрофобності пор, стінки яких графітизовані.

3. Наявність інертних зв'язуючих агентів в електродах, що покривають частину поверхневої області і пор.

4. Наявність вуглецевих острівців електрично не зв'язаних з основною масою вуглецю електрода.

Вплив даних факторів на питому ємність ПЕШ можна мінімізувати, але не повністю анулювати. Одним із способів зменшення впливу даних негативних факторів, є відмивка вуглецевих матеріалів в кислих та лужних середовищах.

З метою встановлення зв'язку між питомою ємністю вуглецевого матеріалу та площею питомої поверхні були проведені дослідження у апротонному (неводному) розчині електроліту. Хімічна взаємодія іон-пора в апротонних розчинах носить складніший характер в порівнянні з водними системами через те, що сольватовані молекули за розмірами більші, ніж молекули води. В підтвердження такої гіпотези, а саме імовірність зменшення питомої ємності конденсаторних систем, проведені експериментальні дослідження ПВМ в одномолярному розчині тетрафтоборат тетраетиламонію в ацетонітрилі ($TEABF_4$/ АЦ), який найбільш широко використовується в промислових іоністорах. Всі технологгічні операції по складанню експериментальної комірки здійснювалися у висушеному боксі в атмосфері аргону з метою запобіганню контакту електроліту з водою та киснем.

Розрядні криві, що характеризують ємнісну поведінку ЕК в ($TEABF_4$/АЦ) з ПЕШ, представлено на рис. 4.12. Для всіх зразків спостерігаються лінійні залежності потенціалу навантаження від часу розряду. Це свідчить про те, що основним процесом акумулювання енергії є електросорбція, вторинні окисно-відновні реакції не ідентифікуються, оскільки, у більшості випадків, їх вплив проявляється відхиленням від лінійності гальваностатичних кривих. В такому випадку можна впевнено сказати, що

комірки на основі карбонізованих та хімічно активованих вуглецевих зразків працюють як ЕК.

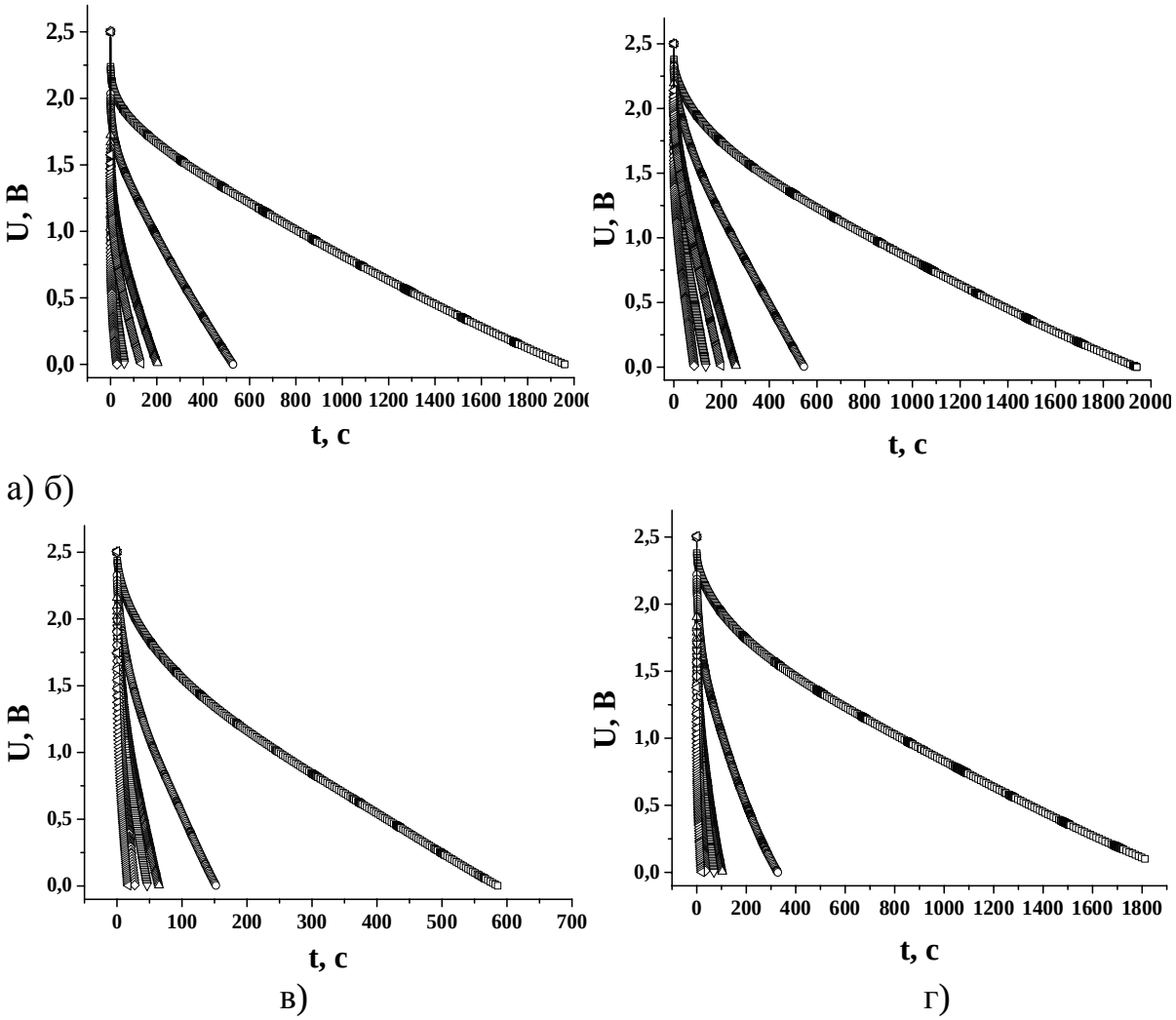
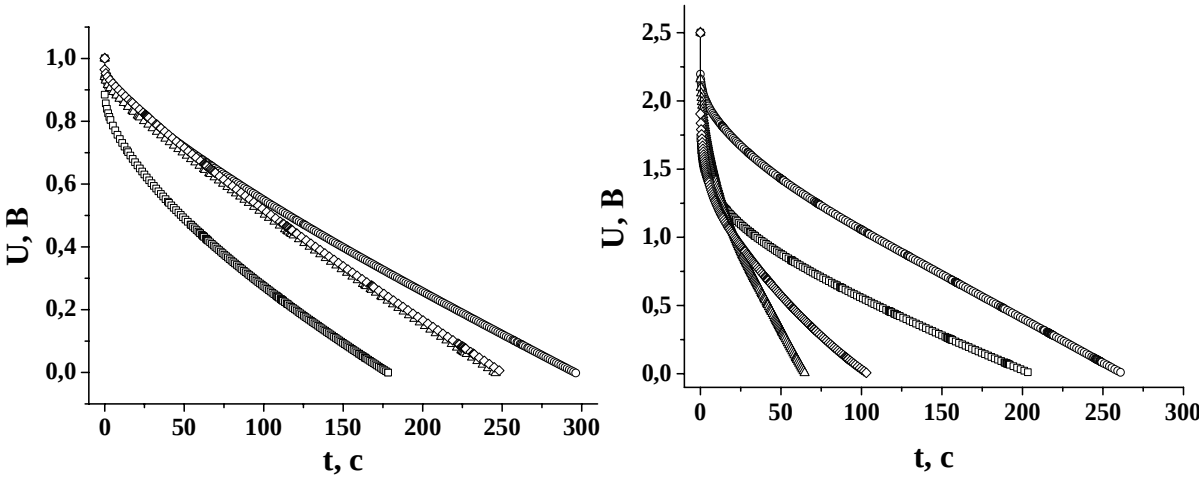



Рис.4.12. Розрядні криві ЕК на основі вуглецевих матеріалівС32(а), С42(б), С52(в), С62(г).Струм розряду становив 10, 30, 50, 60, 80, 100 мА

Серед даної групи матеріалів (рис. 4.12) зразок С52 характеризується найнижчим часом розряду при величині розрядного струму I= 50 мА та різким спадом напруги, що свідчить про його більш низькі ємнісні характеристики в порівнянні з іншими зразками. В режимі розряду залежності для зразків С32 та С42 демонструють схожий, практично однаковий, лінійний характер в області малих напруг (U< 1В), проте відрізняють при більш високих напругах (U=1…2,5 В). Швидший спад напруги для зразка С32, імовірно, вказує ,на зростання опору при накопиченні йонів на подвійному

ефектричному шарі. Це може бути викликано граничним заповненням поверхні електродного матеріалу йонами при напрузі U →3 В.

На рис. 4.13 представлені порівняння розрядних кривих на основі термічно модифікованого вуглецевого матеріалу у водному (КОН) та $TEABF_4$/АЦ електролітах при струмі навантаження 50 мА. На основі результатів гальваностатичних досліджень визначались внутрішній опір та розрядна ємність для двоелектродних систем.




а) б)

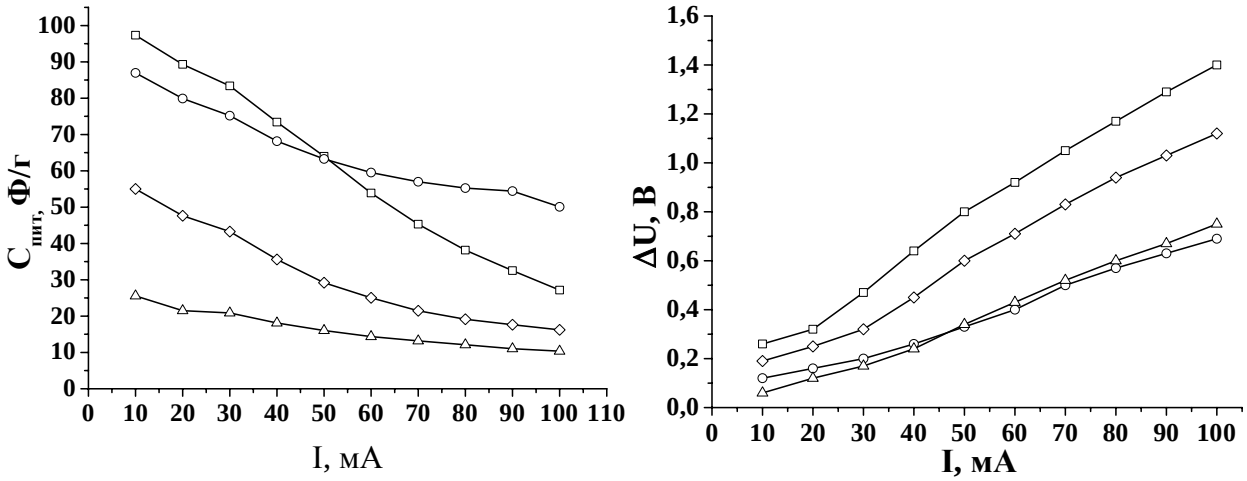
Рис. 4.13. Хронопотенціограми електрохімічних конденсаторів у водному(а) та неводному(б) електроліті. Струм розряду I= 50 мА.

С32 —□—, С42 —○—, С52 —Δ—, С62 —◊—

На основі розрядних кривих знаходимо питому ємність вуглецевих матеріалів. На рис. 4.14 представлені результати гальваностатичного дослідження даних матеріалів.

Усі досліджувані зразки характеризуються лінійною залежністю спаду питомої ємності із збільшенням струму розряду. Зразки С32 та С42 показують практично однакові ємнісні результати при розрядному струмі. Відміності полягають тільки в тому, що для зразка С32 спостерігається різке падіння питомої ємності в інтервалі струмів I = 60-100 мА і становить 68 %. Це може бути пов’язано з тим, що питома площа поверхні мікропор для С32 дещо нижча (1067 $м^2$/г) в порівнянні з вуглецевим матеріалом С42

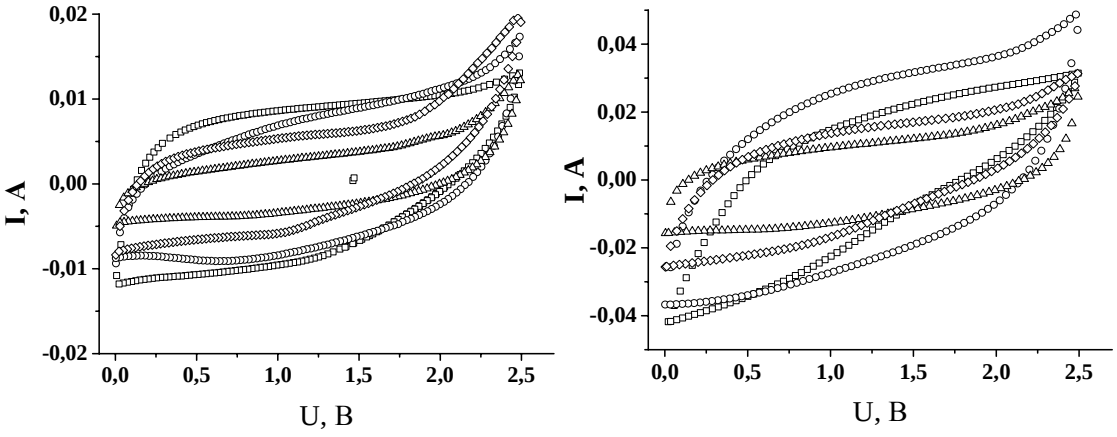
($S_{micro}$=1148 м$^2$/г). Найменше значення питомої ємності спостерігається для зразка С52 і становить 16 Ф/г. Характерною ознакою даної групи зразків є високі значення стрибка напруги при максимальному струмі I =100 мА, що свідчить про зростання опору.




а) б)

Рис.4.14. Залежності питомої ємності ПВМ (а) та стрибка напруги (б) ЕК від струму розряду. С32 —□—, С42 —○—, С52 —Δ—, С62 —◊—

Відмінності у поведінці матеріалів конденсатора наглядно демонструють криві циклічної вольтамперометрії. Потенціодинамічні залежності, що характеризують поведінку ПВМ у органічному електроліті про різних швидкостях сканування, подано на рис. 4.15.




а) б)

Рис. 4.15. Циклічні вольтамперограми ЕК при швидкості сканування: а)*s* = 1 мВ/с; б) *s* = 5 мВ/с.С32 —□—, С42 —○—, С52 —Δ—, С62 —◊—

З рисунку бачимо, що характерною особливістю поведінки досліджуваних систем в залежності від швидкості сканування є чітко виражена відносно нульового струму опуклість (I= 0) та очевидна відмінність в кількості пропущеного заряду на анодній та катодній вітках поляризації. З вигляду вольтамперограм, отриманих для термічномодифікованих ПВМ, занурених в $TEABF_4$/АЦ, можна зробити висновки, що в області 2,3-2,5 В на кривих спостерігається локальний максимум, пов'язаний із протіканням вторинних хімічних реакцій, які викликають зростання опору і погіршують властивості електрода при великій кількості циклів.

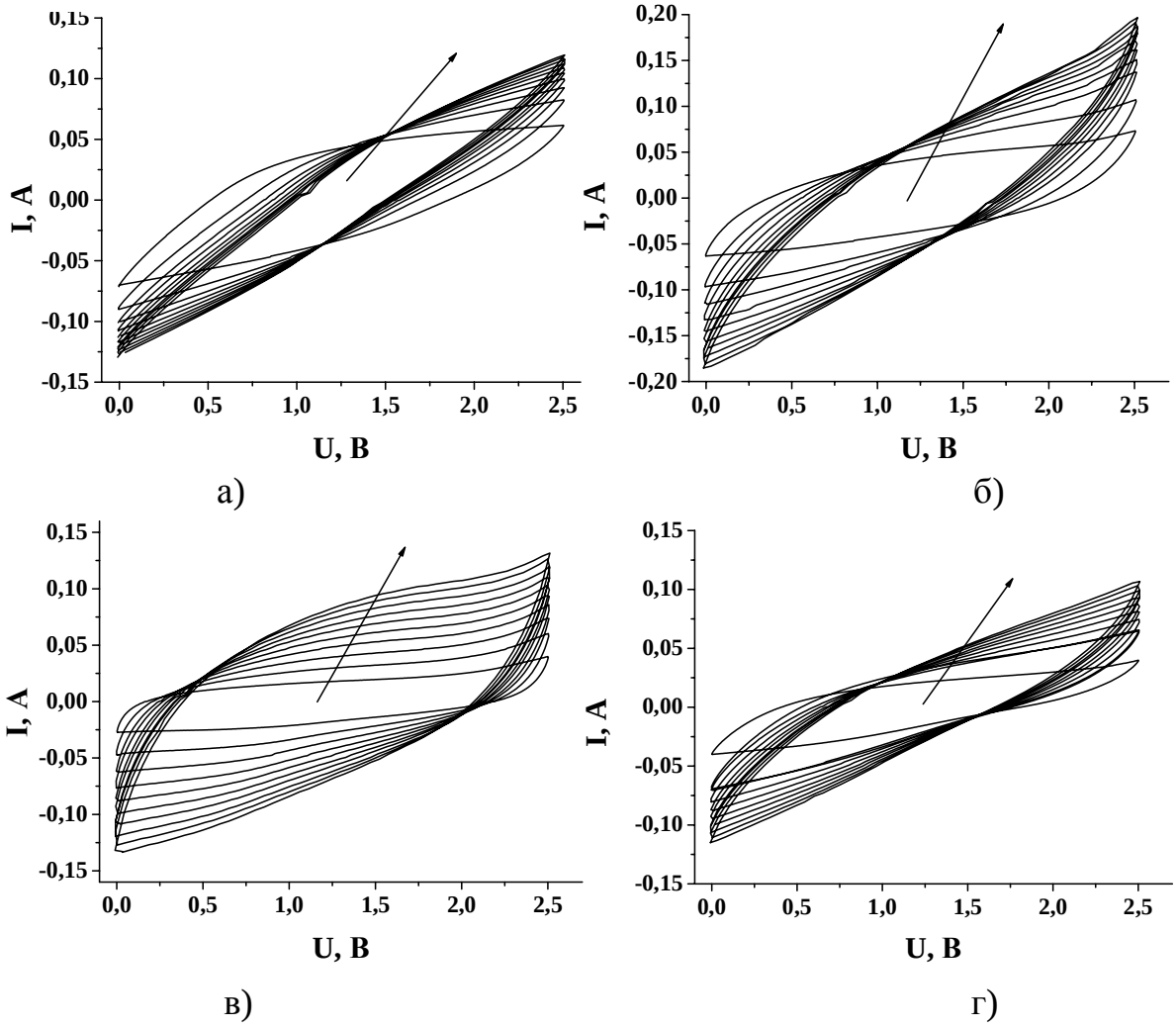



Рис. 4.16. Потенціодинамічні криві ЕК виготовлених на основі ПВМ: а) С32; б) С42; в) С52; г) С62. Швидкість скануванняsвідповідно становила 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мВ/с

Вольтамперограми для ЕК на основі неводного електроліту, представлені на рис. 4.16. Зразки проявляють ідеальну поляризацію при малих швидкостях сканування (10 мВ). Для зразка С52 характерною ознакою є незначна опуклість кривих, яку, згідно з [3] можна пояснити вкладом псевдоємності в загальну ємність ПВМ. Однак при збільшенні швидкості сканування вказаний максимум на циклічних залежностях зменшується. В цьому випадку не варто відкидати твердження про те , що властивості ЕК та протікання в ньому електрохімічних процесів істотно залежать від розмірів сольватованих іонів. Несиметричність даних кривих вказує на відмінність між геометричними розмірами $TEA^+$та $BF^-_4$.

Діаграми Найквіста, отримані на основі імпедансних досліджень вуглецевих матеріалів в 1М $TEABF_4$/АЦ, представлені на рис. 4.17.

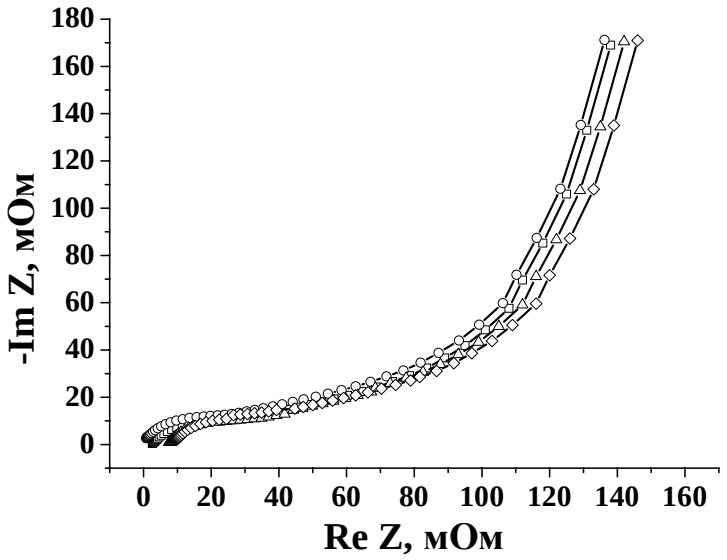



Рис. 4.17. Типові діаграми Найквіста для активованих вуглеців в органічному електроліті: С32 —□—, С42 —○—, С52 —◊—, С62 —Δ—

Структурне моделювання електрохімічних процесів, що протікають в досліджуванній комірці на базі результатів, отриманих методом імпедансної спектроскопії, базується на комплексному підході, при якому досліджувана система розглядається як еквівалентна електрична схема, яка містить в собі елементи, що характеризують міжфазну границю розділу, в даному випадку, границя вуглецевий електрод/органічний електроліт. Зазвичай, імпедансні

залежності для ПВМ моделюють RC-ланцюгом. Проте, достатньо часто виникає проблема з оптимальним вибором параметрів еквівалентної схеми, пов'язана з складною вуглецевою структурою та широким розподілом пор за розмірами. На рис.4.18 представлена електрична схема для зразка С42, яка задовільно відповідає і електрохімічним характеристикам усіх інших зразків у органічному електроліті.

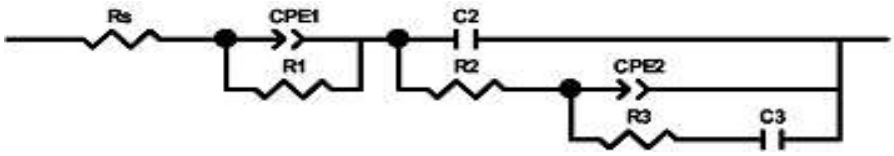



Рис.4.18. Еквівалентна електрична схема для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи ПВМ/органічний електроліт

Розрахунок параметрів елементів схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою програми FRA-2. Отримані значення використовувались як вихідні для більш достовірнішого наближення – ImZ = *f*(Re Z) кривих за допомогою інстальованої програми аналізу та обробки імпедансних спектрів ZView-2. У даній еквівалентній електричній схемі опір $R_s$ відображає опір електроліту, підвідних контактів та провідників. Елемент $CPE_1$являє собою елемент постійної фази дифузійного типу (значення експоненціального множника $n$,який входить у формулу для розрахунку імпедансу цього елемента $Z_{CPE}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, рівний 0,48), що відповідає дифузії іонів електроліту до міжфазної границі електрод-електроліт. Елемент $R_1$ являє собою опір даного дифузійного процесу. Наступна ланка схеми у вигляді $C_2 \| R_2$ відповідає за процес формування ПЕШ у транспортних порах і являє собою неоднорідно розподілену ємність ПЕШ та опір, який чиниться цьому процесу. Елемент $CPE_2$ відповідатимепроцесу дифузії іонів у робочих порах вуглецевого матеріалу (значення $n$ = 0,58), $R_3$ – опору їх проникнення в робочі пори, $C_3$ – накопиченій ємності ПЕШ у даних порах.

Таким чином, найбільш оптимальним вибором з точки зору ємнісних параметрів досліджуваних ЕК з використанням органічного електроліту

являється зразок С42. При всіх своїх недоліках та перевагах володіє питомою ємністю ~65 Ф/г та є стабільним в широкому (U = 0…2.5 В) інтервалі робочих напруг.

## 4.4 Електрохімічні властивості ПВМ у $K^+$-вмісних водних електролітах

Як відомо, питомі енергетичні характеристики залежать як від маси та об'єму електрода, так і від поверхні електрода [169]. Ємність, розрахована на один електрод, пропорційна площі поверхні розділу електрод/електроліт (*S*), відповідно до рівняння:

$$C = \frac{\varepsilon S}{d} \qquad (4.7)$$

Враховуючи (4.7) встановлено, що збільшення площі поверхні електрода дозволяє збільшити ємність ЕК. У зв'язку з тим, що частина пор недоступна для електроліту, і вони не вносять вкладу у формування ПЕШ, отриману ємність не можна вважати максимальною. Існують прогнози, що пори, які мають розмір більше, ніж іони з сольватною оболонкою є кращими для того, щоб компенсувати релаксаційний вплив (так звана константа релаксації, яка визначає мінімальний час, необхідний для отримання енергії, що накопичена в конденсаторі з ефективністю більше 50%) і збільшити значення питомої ємності. Використання активованого вуглецю з відповідною структурою та електроліту з оптимальними розмірами іонів може покращити електрохімічні характеристики конденсатора. Відповідний розподіл пор за розмірами має більш фундаментальне значення для ємнісних характеристик, ніж ефективна площа поверхні [170]. Значне збільшення ємності спостерігалося для вуглецю з порами <1 нм, де розмір пор близький до розміру іонів. Крім того, обмеження потужності, що пов'язане з адсорбцією катіонів та аніонів великих розмірів, може бути зведена до мінімуму шляхом додавання іонів з меншими розмірами [171]. Пори вуглецевого матеріалу доступні, коли їх

розмір відповідає реальному розміру іонів електроліту.

Водні розчини лужних та неорганічних солей, кислот, розчинів органічних солей знаходять своє застосування в якості електролітів в ЕК. Слід зазначити, що ємність ЕК залежить, головним чином,від ємності, яка за безпечується електродним матеріалом, в той час як напруга і опір такого пристрою залежить від електроліту. У зв'язку з цим, важливим було б оцінити електрохімічні властивості пористого вуглецевого матеріалу у $K^+$-вмісних водних електролітах і оцінити вплив даних електролітів на ємність ЕК, сформованого на їх основі.

З метою визначення протікання можливих хімічних реакцій були проведені електрохімічні дослідження в області потенціалів 0÷1 В для ПВМ у 10 % водному розчині солі $K_2SO_4$, 25 % KOH, 40 % KI,20 % KCl і 15 % $KNO_3$. Питомі ємнісні характеристики були вивчені за допомогою циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії [170, 172, 173].

За допомогою гальваностатичного методу (рис. 4.19) визначалися розрядна питома ємність та внутрішній опір для досліджуваного ПВМ у різних електролітах.

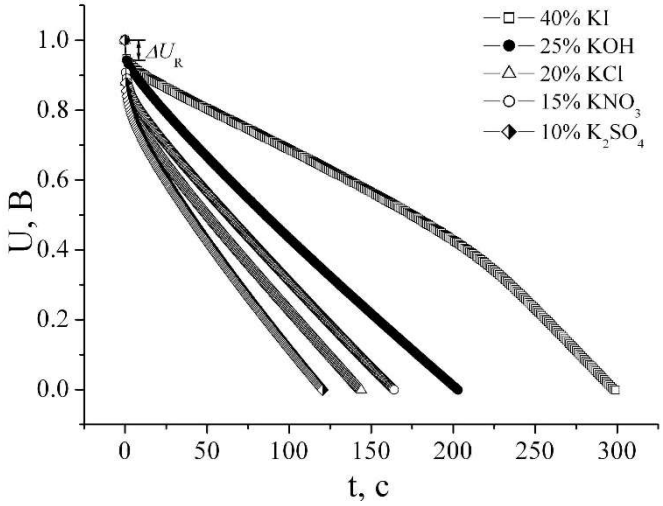



Рис. 4.19. Хронопотенціограми для ПВМ, отримані при струмі розряду 50 мА

Залежність значення питомої ємності від розрядного струму для досліджуваного вуглецевого матеріалу в різних електролітах показано на рис. 4.20. З рисунку чітко видно, що максимальна питома ємність спостерігається для електрохімічної системи ПВМ / 40 % KI, що зумовлено високою електропровідністю ($3168 \cdot 10^4$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ [174]) електроліту, а також одночасною реалізацією дуплету механізмів накопичення енергії: формування ПЕШ іонами $K^+$ на поверхні ПВМ та протікання окисно-відновних реакцій накопичення $I^-$ на поверхні вуглецю.

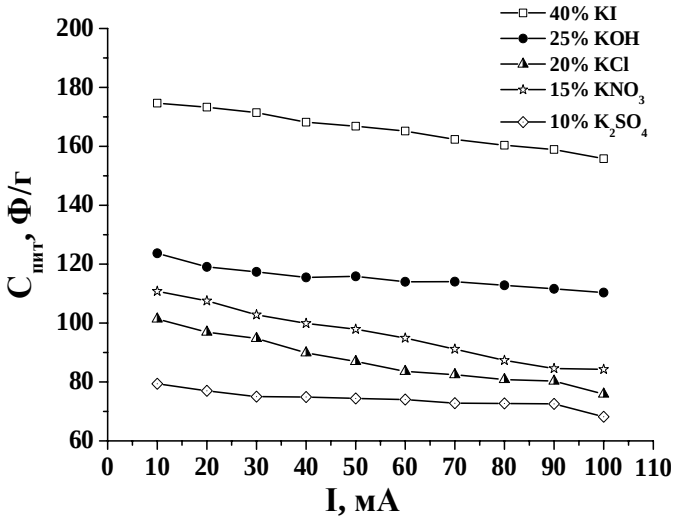
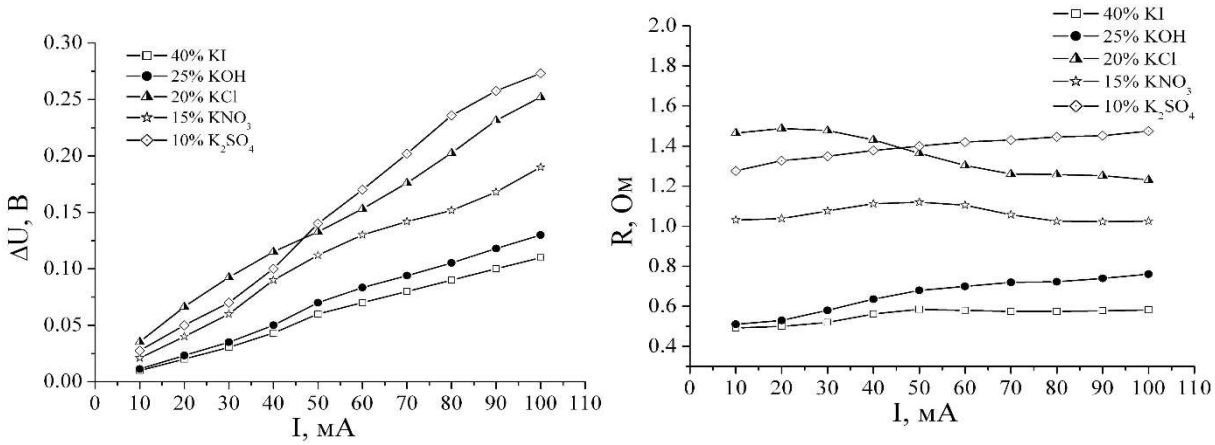



Рис. 4.20. Залежність питомої ємності ПВМ від струму навантаження

Менші, проте стабільні, значення ємності були отримані для ПВМ у 25% КОН. Це пов'язано, найімовірніше, з тим, що, незважаючи на високу питому електропровідність електроліту 25% КОН ($5403 \cdot 10^4$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ [174]), в електрохімічній системі ПВМ / 25% КОН реалізується єдиний механізм накопичення – формування ПЕШ або іонами $K^+$, або групами $OH^-$[175]. Також слід відзначити, що питома ємність ПВМ в 10 % $K_2SO_4$, 15 % $KNO_3$, 20 % KCl зменшується у послідовності $K_2SO_4$ < $KNO_3$ < KCl через зменшення питомої електропровідності електролітів у напрямі $K_2SO_4$ < $KNO_3$ < KCl [174].

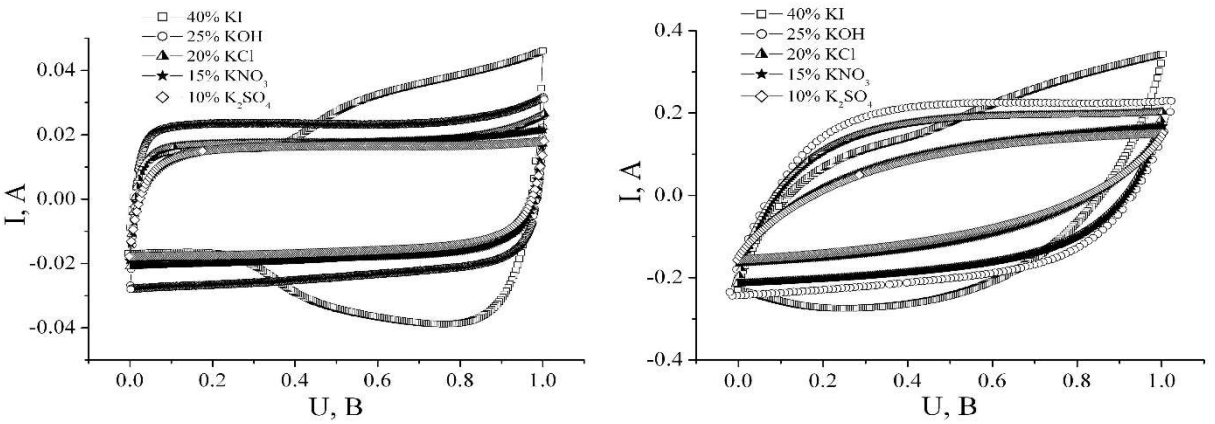
Різкий спад напруги $\Delta U_R$ (рис. 4.21) при сталому струмі заряду/розряду вказує на наявність внутрішнього опору електрохімічної системи ПВМ/ електроліт. Згідно з [28], стрибок потенціалу $\Delta U_R = IR$ визначається як точка

перетину між кривою напруги, що лінійно екстраполюється, і віссю часу миттєво після закриття розрядного кола. Якщо спад напруги перевищує межу 20% від максимуму, тоді струм розряду повинен бути понижений в два, п’ять чи десять раз. На рис. 4.21 наведено залежність спаду напруги та опору ПВМ від прикладеного струму навантаження. Для всіх зразків гальваностатичні дослідження проводились при максимальному струмі заряд/розряду 100 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% максимальної напруги.




а) б)

Рис. 4.21. Залежність спаду напруги (а) та опору (б) від струму навантаження у $К^+$-вмісних водних електролітах




а) б)

Рис. 4.22. Потенціодинамічні криві для ПВМ у $К^+$-вмісних водних електролітах при швидкості сканування: а) 2 мВ/с, б) 20 мВ/с

На рис. 4.22. подані циклічні вольтамперограми активованого вуглецю, отриманого із сировини рослинного походження шляхом карбонізації при 400 ºС, отримані при швидкості сканування 2 і 20 мВ/с відповідно.

При швидкості сканування 2 мВ/с потенціодинамічні залежності у всіх електролітах, за виключенням 40% KI, показують симетричну, близьку до прямокутної, форму без помітних окислювально-відновних піків, що є характерним для ємнісного накопичення заряду на ПЕШ. Що стосується дослідження ПВМ у 40% водному розчині солі KI, то з форми отриманої циклічної вольтамперограми (рис. 4.22, а) можна сказати, щодо досягнення певного потенціалу – потенціалу розблокування фарадеєвського перенесення йоду через межу розділу електрод-електроліт, значення струму, а відповідно і ємності, практично не залежить від потенціалу, що являє собою класичний симетричний суперконденсатор. В цьому випадку, ємність забезпечується ємністю ПЕШ, сформованого іонами $K^+$ на поверхні вуглецю. При потенціалі, більшому за потенціал розблокування, значну роль починають відігравати фарадеївські редокс-реакції накопичення йоду на поверхні ПВМ.

Експериментальні значення питомої ємності ПВМ в електролітах 20 % KCl, 25 % KOH, 10 % $K_2SO_4$ і 15 % $KNO_3$, при малих швидкостях розгортки потенціалу також не показують суттєвих відмінностей. При великих швидкостях сканування, спостерігається відхилення потенціодинамічних кривих від ідеальної прямокутної форми внаслідок того, що зменшується час переміщення сольватованих іонів вздовж робочих пор.

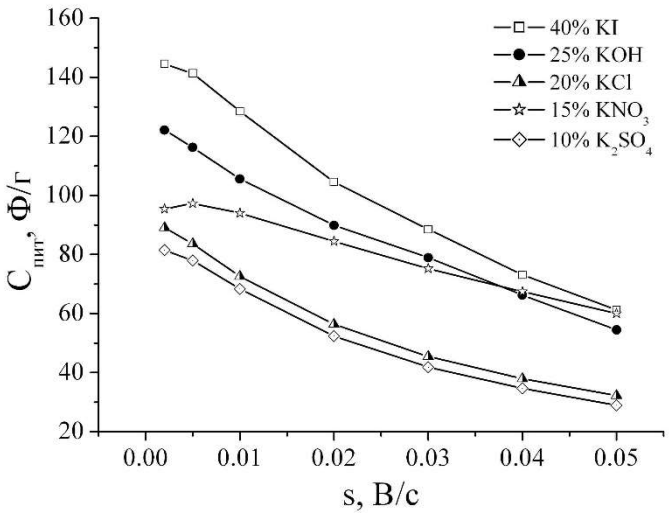



Рис. 4.23. Залежність питомої ємності ПВМ від швидкості сканування

На основі отриманих вольтамперограм, проводився аналіз ємнісної поведінки ПВМ у досліджуваних електролітах. Залежність питомої ємності вуглецевого матеріалу від швидкості зміни потенціалу представлено на рис. 4.23. При малій швидкості сканування, найвищі значення питомої ємності для ПВМ були отримані в 40% KI електроліті, що пов’язано забезпеченням достатнього часу для формування ПЕШ іонами $K^+$на поверхні матеріалу електрода та протікання фарадеївських реакцій накопичення йоду на поверхні вуглецю. При збільшенні швидкості сканування, знижується швидкість поширення заряду в межах певних мікропор і спостерігається зменшення питомої ємності матеріалу. Оскільки у досліджуваному ПВМ є невелика кількість транспортних пор (до 15% від сумарного об’єму пор), які забезпечують вільний доступ іонів електроліту до мікропор, тому при високих швидкостях сканування зростає число мікропор, в яких ПЕШ не взмозі сформуватися повністю, що і є причиною зменшення питомої ємності матеріалу при високих заряд/розрядних швидкостях.

## ВИСНОВКИ IV РОЗДІЛУ

1. Згідно з даними гальваностатичних, потенціодинамічних та імпедансних досліджень встановлено, що найбільш ефективним електродним матеріалом для ЕК є вуглецевий матеріал, отриманий карбонізацією рослинної сировини в інтервалі температур 300-500 °С оскільки ємність для таких зразків становить 180 Ф/г.

2. Встановлено, що хімічна активація вуглецю гідроксидом калію істотно не впливає на питомі ємнісні характеристики проте спад напруги дещо залежить від процентного вмісту КОН і при співвідношенні 1:3 є найбільшим та становить 24 %.

3. Запропоновано еквівалентну електричну схему ЕК на основі ПВМ, яка добре узгоджується з результатами імпедансної спектроскопії і задовільно описує електрохімічні процеси, що відбуваються в системі електрод || електроліт. Подана фізична інтерпретація кожного елемента схеми.

4. Значення енергетичних параметрів ЕК корелюють із результатами адсорбційної порометрії. При використанні в якості електроліту неводного одномолярного розчину солі тетрафторборат тетраетиламонію в ацетонітрилі питома ємність 64 Ф/г отримана для зразка з питомою площею 1339м$^2$/г та загальним об’ємом пор 0,58 см$^3$/г.

5. Виявлено, що ємнісні характеристики електрохімічних конденсаторів суттєво залежать від розмірів іонів електроліту. Максимальна питома ємність для електрохімічної системи ПВМ / 40 % KI зумовлена також високою електропровідністю електроліту ($3168 \cdot 10^4$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$).

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Показано, що оптимальними умовами для одержання ПВМ з розмірами пор 2-6 нм та питомою площею поверхні S = 1030-1500 $м^2/г$ є карбонізація рослинної сировини при температурі 320-520 ºС та хімічна активація КОН з різним співвідношенням С/КОН в інтервалі 850-920 ºС.

2. Встановлено, що збільшення температури карбонізації вихідної сировини призводить до зміни сумарного об'єму пор з 0,684 до 0,317 $см^3/г$ за рахунок зменшення об'єму мікропор на 37 %.

3. Вперше виявлено, що при збільшенні концентрації КОН відбувається інтенсивний розвиток пористості досліджуваного матеріалу. Карбонізація сировини рослинного походження та подальша хімічна активація гідроксидом калію визначають активність поверхневих центрів сорбентів, що є основою для отримання вуглецю з наперед заданими адсорбційними характеристиками.

4. З'ясовано, що сорбційні властивості ПВМ визначаються сукупністю термічних та хімічних реакцій активаторів з вихідною органічною сировиною. Хімічна активація ортофосфорною кислотою дозволяє отримати ПВМ з розвиненою пористою структурою. Збільшення відношення кислоти від 1,25 до 2,00 дозволяє збільшити кількість мезопор на 50 %, завдяки чому максимальна адсорбційна активність становить ≈ 300-350 мг/г для метиленового блакитного. Для метилового оранжевого весь діапазон концентрацій ортофосфорної кислоти забезпечує максимальну активність.

5. Значення сорбційних параметрів досліджуваних зразків корелюють із величиною питомої поверхні. Величина адсорбційної ємності 280-320 мг/г по МБ та 340-360 мг/г по МО отримана для зразка з середнім розміром пор 2,2 нм та площею мікропор 1067 $м^2/г$, що складають 80 % загальної площі пор.

6. Встановлено, що збільшення процентного вмісту КОН під час хімічної активації призводить до зменшення питомої ємності ПВМ та

збільшення внутрішнього опору ЕК. Використання синтезованого активованого вуглецю в якості електродного матеріалу електрохімічних конденсаторів з водним розчином електроліту (КОН) дозволяє отримати максимальні значення питомої ємності 150-180 Ф/г в діапазоні робочих струмів (10-100 мА) при максимальній зарядній напрузі 1 В.

7. Встановлено, що одним з найважливіших факторів, який визначає ємнісні характеристики досліджуваних ЕК є електропровідність електроліту. Для неводних електролітів (1М розчин тетрафторборат тетраетиламонію в ацетонітрилі) максимальна питома ємність 65 Ф/г отримана при оптимальному співвідношенні С/КОН = 1:2, а серед $K^+$-вмісних водних електролітів оптимальним є використання 40 % водного розчину солі KI. Для електрохімічної системи ПВМ/KI забезпечується питома ємність в межах 155-175 Ф/г при зарядному струмі 50 мА.

# СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Комаров В.С., Бесараб С.В. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры. / [В.С. Комаров, С.В. Бесараб] – М.: ИНФРА-М, 2014. – 203с.

2. Inagaki M. Carbon materials for electrochemical capacitors / M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike // Journal of Power Sources. – 2010. – V.195. – P. 7880-7903.

3. Frackowiak E. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors / E. Frackowiak, F. Beguin // Carbon. − 2001. − V.39, №6. − P. 937-950.

4. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна: Пер. с японок / [Нисино А., Есида А., Танахаси И. и др.] // National Technical Report. – 1983. – V.31, №3. – P. 318-330.

5. Фенелонов В.Б. Пористый углерод / [В.Б. Фенелонов] – Новосибирск: Изд-во. Ин-та катализа СО РАН, 1995. – 612 с.

6. Алехина М.Б. Промышленые адсорбенты. / [М.Б. Алехина] – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 112 с.

7. Budzulyak I.M. Energy characteristics of supercapacitors based on chemically modified carbon / [I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky, B.I. Rachiy, M.O. Nykolyuk] // International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XV. – Bookovel, Ukraine, 2015. – P. 115.

8. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / [С. Грег, К. Синг]. – М.: Мир, 1984. – 310 с.

9. Мордкович В.З. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы / [В.З. Мордкович, А.Р. Караева, И.В. Бородина] // Российский Химический Журнал. – 2004. - Т.48, № 5. – С. 53-58.

10. Gergova K. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural byproducts by stream pyrolysis / K. Gergova, N. Petrov, S. Eser // Carbon. – 1994. – V.32. – P. 693-702.

11. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. / [Н.В. Кельцев] – М.: Химия, 1984. – 592 с.

12. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones / [S.-Sh. Cigdem, G. U.-A. Mine, A. Levent, S. Cigdem] / Microporus and Mesoporus Materials. – 2006. – T.88. – P. 126-134.

13. Alaya M.N. Activated carbon from Some Agricultural Wastes Under Action of One-Step Steam Pyrolysis / Alaya M.N., Girgis B.S., Mourad W.E. // Journal of Porous Materials. – 2000. – V.7. – P. 509-517.

14. Фенолов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / [В.Б. Фенолов] – Новосибирск: СО РАН, 2004. – 442 с.

15. Сорбційні властивості вуглецю, активованого ортофосфорною кислотою / [Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій та ін.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 2, – С. 204-209.

16. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / [М.М. Дубинин, Т.Г. Плаченов – Л.: Наука, 1971. – 280 с.

17. Бакланова О.Н. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, В.А. Дроздов // Российский химический журнал. – 2004. – Т.48, №3. – С.89-95.

18. Powdered activated carbons from pinus caribaea sawdust / [F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, J.J. Rodriguez] // Sep. Sci. Technol. – 2001. – V.36. – P. 3191-3206.

19. Juang R. Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels / R. Juang, F. Wu, R. Tseng // J. Colloid Interf. Sci. – 2000. – V.227, №2. – P. 437-444.

20. Warhurst A.M. Characterisation and application of activated carbon produced from moringa oleifera seed husks by single-step steam pyrolysis / A.M. Warhurst, G.L. McConnachie, S.J.T. Pollard // Water Res. – 1997. – V.31. – P. 759-766.

21. Pandolfo A.G. Carbon properties and their role in supercapacitors / A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp // Journal of Power Sources. – 2006. – V.157. – P. 11-27.

22. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications / [B.E. Conway] – N.Y.: The Kluwer Academic/Plenum, 1999. – 698 p.

23. Kotz R. Principles and applications of electrochemical capacitors / R. Kotz, M. Carlen // Electrochimica Acta. – 2000. – V.45, №15-16. – P. 2483-2498.

24. Xiaorong L. Ru oxide supercapacitors with high loadings and power and dencities / L. Xiaorong, P.G. Pickup // J. of Power Soursers. – 2008. – V.176. – P. 410-416.

25. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа: Полярография, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод вращающегося диска / [З. Галюс, Б.Я. Каплан] – М: Мир, 1974. – 552 с.

26. Беляков А.И. Асиметрические электрохимические суперконденсаторы с водными растворами электролитов / А.И.Беляков // 3й Европейский ежегодный симпозиум по суперконденсаторам и их применениям. – Рим, Италия, 2008 г. – С. 8.

27. Qu D. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors / D. Qu, H. Shi // Journal of Power Sources. – 1998. – V.74, №1. – P. 99-107.

28. Kurzweil P. AC impedance spectroscopy – a powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources / P. Kurzweil // Proc. The 14$^{th}$ international seminar on double layer capacitors and similar energy storage devices. Deerfield Beach, Florida (USA), 2004. – V.7. – P. 18-32.

29. Randomly oriented graphite electrode. Part 1. Effect of electrochemical pretreatment on the electrochemical behavior and chemical composition of the electrode / [F. Regisser, M.A. Lavoie, G.Y. Champagne, D. Belanger] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1996. – V.415, №1-2. – P. 47-54.

30. Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors / [A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick] // Journal of Power Sources. – 1994. – V.47, №1-2.– P. 89-107.

31. Лидоренко Н.С. Введение в молекулярную электронику / [Н.С. Лидоренко] – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.

32. Глесстон С. Введение в электрохимию: Пер. с англ. / [С. Глесстон] – М.: Ингиз, 1951. – 468 с.

33. Багоцкий В.С. Основы электрохимии / [В.С. Багоцкий] – М.: Химия, 1988. – 399 с.

34. Дамаскин Б.Б. Основы теоретической электрохимии: Учебное пособие для хим. спец. Вузов / [Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий] – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.

35. Фрумкин А.Н. Двойной слой и электродная кинетика / [А.Н. Фрумкин] – М.: Наука, 1981. – 376 с.

36. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов: Учебное пособие / [Н.А. Измайлов] – М.: Химия, 1976. – 488 с.

37. Введенский Б.А. Двойной электрический слой / [Б.А. Введенский Б.М. Вул.] / ФЭС. – М., 1960. – Т. 1. – 517 с.

38. Habib M.A. Solvent dipoles at the electrode-solution interface / M.A. Habib // Modern Aspects of Electrochemistry. – 1977. – V.12. – P. 131-182.

39. Vorotyntsev M. Modern state of double layer study of solid metals / M. Vorotyntsev // Modern Aspects of Electrochemistry. – 1986.– V.17. – P. 131-222.

40. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / [Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина] – М.: Химия, 2001. – С. 308-446.

41. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons / [M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim et al.] // Carbon science. – 2001. –V.1, №3-4. – P. 117-128.

42. Namisnyk A.M. A Survey of Electrochemical Supercapacitor technology / [A.M. Namisnyk] – Sydney: University of Technology, 2003. – 109 p.

43. Bockris J.O. On the structure of charged interfaces / J.O. Bockris, M.A.V. Devanathan, K. Muller // Proc. R. Soc. London Ser. A. – 1983. – V.274, №1356. – P. 55-79.

44. Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content / [E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski et al.] // Electrochimica Acta. – 2006. – V.51. – P. 2209-2214.

45. Endo M. Polyvinylidene chloride-based carbon as an electrode material for high power capacitors with an aqueous electrolyte / M. Endo, Y.J. Kim, T. Takeda / Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – V.148, №10.– P. A1135-A1140.

46. Электрохимический импеданс / [З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин] – М.: Наука, 1991. – 331 с.

47. Електрохемічні характеристики конденсаторних систем, сформованих на основі хемічно модифікованого вуглецю / [І.М.Будзуляк, Р.П.Лісовський, Р.І.Мерена та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т.4. №3. – С. 569-583.

48. Бахматюк Б.П. Критерии и механизмы емкостного и псевдоемкостного накопления заряда в активированном углероде в свете его нанопористой структуры и электронного строения/ Б.П. Бахматюк, Б.Я. Венгрин, И.И. Григорчак [та ін.] // Электрохимическая енергетика. – 2007. – Т.7. – №2. – С. 78-83.

49. Electric double-layer capacitor composed of activated carbon fiber cloth electrodes and solid polymer electrolytes containing alkylammonium salts / [M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara, Y. Matsuda] // Journal of The Electrochemical Society. – 1994. – V.141, №7. – P. 1730-1734.

50. Highly mesoporous and high surface area carbon: A high capacitance electrode material for EDLCs with various electrolytes / [B. Xu, F. Wu, R. Chen et al.] // Electrochemistry Communications. – 2008. – V.10. – P. 795-797.

51. Пат. 61-203616 Японія, МКИ H01G9/00. Электрический двухслойный конденсатор / М. Фудзивара, Х. Енэда, М. Окимото; заявитель и патентообладатель Мацусита дэнки санге. – № 60-45425; Заявл. 07.03.85; опубл. 09.09.86.

52. Пат. 61-203617 Японія, МКИ H01G9/00. Электрический двухслойный конденсатор / М. Фудзивара, Х. Енэда, М. Окимото; заявитель и патентообладатель Мацусита дэнки санге. – № 60-45426; Заявл. 07.03.85; опубл. 09.09.86.

53. Мухин В.М. Активные угли Росии / [В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин] – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.

54. Iley M. Adsorptive properties of carbonised olive stones / M. Iley, H. Marsh, F.Rodriguez-Reinoso // Carbon. – 1973. – V.11, №6. – P. 682.

55. Aygun A. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. / A. Aygun, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman // Micropor. Mesopor.Mater. – 2003. – V.66. – P. 189-195.

56. Кушни Дж.К. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение / [Дж.К. Кушни] – М.: Металлургия, 1987. – 174 с.

57. Когановский М.А. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / [М.А. Когановский] – Киев: Наук. думка, 1983. – 239 с.

58. Мундер М. Введение в мембранную технологию / [М. Мундер] – М.: Мир, 1999. – 513 с.

59. Беляев Е.Ю. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды / Е.Ю. Беляев, Л.Е. Беляева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – №8. – С. 763-772.

60. Никифорова Т.Е. Сорбция ионов Cu (II) соевым шротом, модифицированным монохлацетатом натрия / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т.81, №2. – С. 428-433.

61. Сорбционные свойства “пищевых волокон” во вторичной переработке вторичной переработке вторичного сырья / [С.С. Ставицкая, Т.И. Миронюк, Н.К. Картель, В.В. Стрелко] // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74, №4. – С. 531-536.

62. Румянцева Е.В. Сорбционные свойства хитозана с амортизированной структурой / [Е.В. Румянцева, А.О. Чернышенко, А.А. Неборако та ін.] // Современные перспективы и иследования хитина и хитозана: Материалы VIII междунар. Конф. М., 2006. – С. 126-130.

63. Беляев Е.Ю. Применение целлюлозы в решении экологических проблем / Е.Ю. Беляев, Л.Е. Беляева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – №8. – С. 755-761.

64. Marshall W.E. Use of rise milling byproducts to remove metal ions from aqueous solution / W.E. Marshall, E.T. Champagne, W.J. Evans // J. Envirion. Sci. Heals. – 1993. – V.28, №9. – P. 1977-1992.

65. Srivastava V.C. Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash / V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2008. – V.312. – P. 172-184.

66. Углеродные адсорбенты на основе карбида кремния / [Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахщюх, В.В. Тетенов, Г.В. Матюхин] // ЖПХ. – 1981. – Т.54, №7. – С. 1464-1467.

67. Patent 5176889, USA 07/644,724. Rapid process for stripping gold bound to activated carbon / Darnall D.W., Gardea J.L., McPheson R.A.; The applicant and patentee Bio-Recovery Systems, Inc. – No. US5176886 A; stated 23.01.91; published 05.01.93.

68. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / [Х. Кинле, Э. Бадер] – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

69. Ladeiria, A.C.Q. 1993. Characterization of activated carbon utilized in the gold industry: physical and chemical properties / A.C.Q. Ladeiria, M.E.M. Figueira, V.S.T. Ciminrlli // Miner.Eng. – 1993. – V.16, №6. – P. 585-596.

70. Petersen, F.W. The influence of pH, dissolved oxygen and organics on the adsorption of metal cyanides on activated carbon / F.W. Petersen, J.S.J. Van Deventer // Chem. Eng. Sci. – 1991. – V.46, №12. – P. 3065-3150.

71. Тамаркина Ю.В. Термоинициируемые реакции угля с гидроксидами щелочных металлов / Ю.В. Тамаркина // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – Т.14, №162. – С. 70-80.

72. Yang S. Preparation of carbon adsorbents with high area and a model for calculating surface area / S.Yang, H.Hu, G.Ghen // Carbon. – 2002. – V.40, №3. – P. 277-284.

73. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD / [J. Diaz-Teran, D.M.Nevskaia, J.L.G. Fierro et.al.] // Microporus and Mesoporus Materials. – 2003. – V.60. – P. 173-181.

74. Тамаркина Ю.В. Влияние щелочной обработки на свойства химически активированных бурых углей // Вопросы химии и химической технологиию. – 2009. – №5. – С.54-58.

75. Lozano-Castello D. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. I. Activation by KOH / D. Lozano-Castello // Carbon. – 2001. – V.39, №5. – P.741-749.

76. Activated extrudates by oxidation and KOH activation of bituminous coal / [V. Verheyen, R. Rathbone, M. Jagtoyen et.al] // Carbon. – 1995. – V.33, №6. – P.763-772.

77. Кучеренко В.А. Образование и пиролиз соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов / В.А. Кучеренко, Т.И. Зубова / Журнал общей химии – 1995. – Т.65, № 8. – С. 1256-1264.

78. Raymundo-Pinero E. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization / [P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amoros et.al.] // Carbon. – V.43, №4. – P.786-795.

79. The impact of the surface morphology on energy characteristics of nanoporous carbon material / [B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy et al.] // Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University.– 2014. – V.1, № 1. – P. 17-25.

80. A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides / [M.S. Contreras, A.P. Carlos, L. Zubizarreta et. al.] // Carbon. – 2010. – V.48, № 11. – P. 3157-3168.

81. Тамаркина Ю.В. Развитие удельной поверхности природного угля при термолизе в присутствие гидроксида калия // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77, №9. – С. 1452-1455.

82. Evans M.J.B. The production of chemically-activated carbons / M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald // Carbon. – 1999. – V. 37, № 2. – P. 269–274.

83. Thermochemical Activated Carbon as an Electrode Material for Supercapacitors / [B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2015. – V.10, №65. – P.1-8.

84. Adsorption Properties of Carbon Activated with Orthophosphoric Acid / [I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, M.M. Kuzyshyn et al.] // 34-th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT34) and International Conference Modern Problems of Surface Chemistry, Kyiv, Ukraine, 20-21 May 2014. – P.161.

85. Kinetic and ohmic polarization limitations to supercapacitor power output and perforvance / [B.E. Conway] // Proc. Third international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices, Florida, USA, 1993. – P. 28.

86. Воротынцев М.А. Модели для описания коллективных свойств контакта металл/растворитель у теории двойного электрического слоя / М.А. Воротынцев, А.А. Корнышев. //Электрохимия. – 1984.– Т.20. – С.3-47.

87. Кучеренко В.А. Образование и термолиз соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов / В.А. Кучеренко, Т.И. Зубова // Журнал общей химии. – 1995. – Т. 65, №8. – С. 1256-1264.

88. Guy P.J. Victorian brown coal as a source of industrial carbons: a review / P.J. Guy, G.J. Perry // Fuel. – 1992. – V. 71, № 10. – P. 1083-1086.

89. Carbonization of coals in the presence of alkaline hudroxides and carbonates: formation of activated carbons / [P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun et. al.] // Fuel. – 1986. – V. 65, № 10. – P.1447-1449.

90. Paasch G. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. / G. Paasch, K. Micka, P. Gersdorf // Electrochim. Acta. – 1993. – V. 38. – P. 2653-2662.

91. Habib M.A. Modern Aspects of Electrochemistry // [Habib M.A.] – N.Y.:Plenum Press, 1977. – 131 p.

92. Zheng J.P. The limitations of energy density for electrochemical capacitors / J.P. Zheng, J. Huang, T.R. Jow // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V.144. – P. 2026-2031.

93. Потенциодинамические исследования на углеродных образцах с разной температурой обработки / [М.Р. Тарасевич, Е.Д. Сереженко, А.В. Дрибинский, С.В. Шулепов] // Электрохимия. – 1986. – Т.22, №2. – С. 188-192.

94. Применение потенциодинамических кривих для оценки окислительно-восстановительных свойств поверхности углеродных адсорбентов / [В. А. Горлов, Л. А. Погортина и др.] // Известие АН СССР серия химическая. – 1990. – №3. – С.713-720.

95. Macdonald J.R. Reply to comments by Almond and West on Na β-alumina immittance data analysis // J.R. Macdonald, G.B. Cook Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1985. – V.193. – P. 57-74.

96. Macdonald J.R. Impedance spectroscopy / J.R. Macdonald // Ann Biomed Eng. – 1992. – V.20, №3. – P. 289-305.

97. Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes / [E. Lust, G. Nurk, A. Janes et al.] // Condens. Matt. Phys. – 2002. – V.5, №2. – P. 307-327.

98. Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes in various nonaqueous electrolytes / [E. Lust, G. Nurk, A. Janes] // J. Solid State Electrochem. – 2003. – V.7. – P. 91-105.

99. deLevie R. On the electrochemical response of rough electrodes: Part II. The transient response in the presence of slow faradaic processes / R. deLevie A. // Electroanal. Chem. – 1990. – V.281, №1-2. – P. 23-28.

100. deLevie R. On porous electrodes in electrolyte solutions–IV / R. deLevie A. // Electrochim. Acta. – 1964. – V. 9, №9. – P. 1231-1245.

101. Salitra G. Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors. I. Relations Between Ion and Pore Dimensions / [G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad et al.] // J. Electrochem Soc. – 2000. – V.146. – P. 2486-2493.

102. Kurzweil P. A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy / P. Kurzweil, H.-J. Fischle // Journal of Power Sources. – 2004. – V.127, №1–2. – P. 331-340.

103. Альмяшев В.И. Термические методы анализа: учеб. пособие / [В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров] – СПб.: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. – 40 с.

104. Литвин Б.Л. Фізичні методи дослідження будови органічних речовин: методичний посібник / [Литвин Б.Л.] –Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, 2009. – 134 с.

105. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / [А. Смит] – М.: Мир, 1982. – 328 с.

106. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / [А. Кросс] – Москва: ИЛ, 1961. – 114 с.

107. Ластухін Ю.О. Органічна хімія: Підручник / Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов] – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.

108. Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-ray Scattering / [G. Beaucage, J. Hyeonlee, S. Pratsinis, S. Vemury] // Langmuir. – 1998. – V.14, №20. – P.5751-5756.

109. Albinati A.B. TherietveldmethodinneutronandX-raypowderdiffraction / A.B. Albinati, T.M. Willis // JournalofAppliedCrystallography. − 1982. − V.15, № 4. − P. 361-374.

110. Дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів методом мало кутового рентгенівського розсіяння / [Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, Ю.О. Кулик та ін] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. − Т.8, №2. − С. 418-421.

111. Brinker C.J. Sol–gel science. The physics and chemistry of sol–gel process / [C.J. Brinker, G.W Scherer] –San Diego: Academic Press, 1990. –218 p.

112. Geiculescu A.C.X-ray scattering studies of polymeric zirconium species in aqueous xerogels/ A.C. Geiculescu, H.J. Rack // Journal of Non-Crystalline Solids. − 2002. − V.306, №1. − P. 30-41.

113. Рентгенографические методы исследования полимеров / [Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.]. – К.: Наукова думка, 1982. – 296 с.

114. Vonk C.G. FFSAXS's program for the processing of small-angle X-ray scattering data / [C.G. Vonk] – Geieen: DSM, 1974. –83 p.

115. McMullan D. Scanning electron microscopy 1928–1965 / D. McMullan // Scanning. – 1995. – V.17, №3. – P. 175-185.

116. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы / [Ю.И. Шумяцкий] – М.: Колос, 2009. – 183 с.

117. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / [А.П. Карнаухов] – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1999. – 470 с.

118. Lundquist E. Engineered carbons for ultracapacitor applications / E. Lundquist, G. Parker, Jr. Rohm // The 14th international seminar on double layer capacitors and similar energy storage devices, Florida (USA), 6-8 December 2004. – P. 69–83.

119. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельнаяповерхность, пористость: 2-е изд. / [С. Грег, К. Синг] – Москва: Мир, 1984. – 310 с.

120. Уголь активный осветляющий древесный порошко-образный: ГОСТ 4453-74. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 25 с.

121. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производств сточных вод. / [Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова] – Москва: Химия, 1974. – 336 с.

122. Уголь активный древесный дробленый: ГОСТ 6217-74. – Москва: Издательство стандартов, 1993. – С.11

123. Електрохемічні характеристики конденсаторних систем, сформованих на основі хемічно модифікованого вуглецю / [І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський та ін..] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т. 4, №3. – С. 569-583.

124. Dietz S. Development and Production of Inexpensive Carbons for Double Layer Capacitors / Dietz S., Recla D. // Proc. of the 14th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, Florida (USA), 2004. – P. 62-68.

125. Вплив термохімічної обробки вуглецевих матеріалів на їх електрохімічні властивості / [Б.І. Рачій, Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2014. – Т.6, №4, – С. 04031(1)-04031(6).

126. Ващинський В.М. Питомі енергетичні характеристики пористого вуглецю, активованого калій гідроксидом / В.М. Ващинський, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій // “Лашкарьовські читання – 2014” з міжнародною участю, Київ, 2-4 квітня 2014 р. Україна, 2014. – С. 51.

127. Chemically activated carbon as electrode for supercapacitor / [B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky et al.] // The International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations and International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2014), Yaremche-Lviv, Ukraine, 23-30 August 2014. – P.251.

128. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы / [А.Н. Кислицын] // М.: Лесная промышленность. 1990. – 312 С. 2.

129. Ануров С.А. Синтез и свойства углеродных адсорбентов из бурых углей / С.А. Ануров // Коллоидный журнал. – 1999. – Т.61, №2. – С. 149–157.

130. Камара С. Углеродные адсорбенты из растительного углерод содержащего сырья Гвинейской республики: дис….канд техн. Наук / С. Камара. – М., 2002. – 137 с

131. Фенелонов В.Б. Пористый углерод / [В.Б. Фенелонов]. – Новосибирск: Из-во Ин-та катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

132. Miller S. Improved method for fractal analysis using scanning probe microscopy / S. Miller, R. Reifenberger // Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. – 1992. – V.10, №3. – P. 1203-1207.

133. Evidence for superlocalization on a fractal network in conductive carbon-black polymer composites / [D. van der Putten, J.T. Moonen, H.B. Brom et al.] // Physical Review Letters. – 1992. – V.69, №3. – P. 494-497.

134. Surface fractal dimensional change of microporous carbon fibers with partial graphitization / [M. Sato, T. Sukegawa, T. Suzuki, K. Kaneco] // Chemical Physics Letters. – 1991. – V.181, №6. – P. 526-530.

135. The comparative analysis of two alternative solutions of the overall adsorption isotherm equation for microporous fractal solids / [A.P. Terzyk, P.A. Gauden, G. Rychlicki, R. Wojsz] // Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects. – 1999. – V.152, №3. – P. 293-313.

136. Correlation of fractal pore-size distribution of activated carbon fiber with its adsorption for low concentration benzene vapour / [Z. Huang, F. Kang, K. Liang, J. Yang] // Science in China (Series B). – 2002. – V.45, №5. – P. 475-480.

137. Lung C.W. Fractal dimension of the fractured surface of materials / C.W. Lung, S.Z. Zhang // Physica D: Nonlinear Phenomena. – 1989. – V.38, №1-3. – P. 242-245.

138. Pyun S.I. An investigation of fractal characteristics of mesoporous carbon electrodes with various pore structures / S.I. Pyun, C.K. Rhee // Electrochimica Acta. – 2004. – V.49. – P. 4171-4180.

139. Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-ray Scattering / [G. Beaucage, J. Hyeonlee, Se. Pratsinis, S. Vemury] // Langmuir. – 1998. – V.14, №20. – P. 5751-5756.

140. Shpak A.P. Diagnostika nanosistem. Mnogo urovnevye fraktal'nye nanostruktury / [A.P. Shpak, V.V. Shilov, O.A. Shilova, Yu.A. Kunickij] — K.: Akademperiodika, ch. II., 2004. — 112 p.

141. Адсорбция фенола активными углями, полученными термолизом бурого угля с гидроксидом калия / [Л.Н. Исаева, Ю.В. Тамаркина, Д.В. Бован, В.А. Кучеренко] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2009. – Т. 2. – С. 25-32.

142. Сорбційні властивості хімічно активованого вуглецю / [Б.К. Остафій-чук, І.М. Будзуляк, В.М. Ващинський та ін.] // Всеукраїнської конференції з міжнародною участю "Хімія, фізика та технологія поверхні" та семінару "Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали", Київ, 13–15 травня 2015 р. – С. 93.

143. Будзуляк І.М. Адсорбційні властивості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих методом хімічної активації. / І.М. Будзуляк, В.М. Ващинський, Б.І. Рачій // Фізична інженерія поверхні. – 2015. – Т.13, №1. – С. 84-90.

144. Marsh H. Activated carbon / [H. Marsh, F.R. Reinoso] – : Elsevier, 2006.– 536 p.

145. Raman spectrum of graphene and graphene layers / [A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci et al.] // Physical Review Letters. – 2006. – V.97. – P. 187401–1-187401–4.

146. Graphene/carbon-coated Si nanoparticle hybrids as high-performance anode materials for Li-ion batteries / [M. Zhou, T. Cai, F. Pu et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2013. – V.5, №8. – P. 3449-3455.

147. Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу / [В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, В.В. Стрельчук та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т.13, №1. – С. 94-101.

148. Nemanich R.J. Observation of an anomolously sharp feature in the 2nd order Raman spectrum of graphite / R.J. Nemanich, S.A. Solin // Solid State Communications. – 1977. – V.23, №7. – P. 417-420.

149. Raman microprobe studies on carbon materials / A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns et al.] // Carbon. – 1994. – V.32, №8. – P. 1523-1532.

150. Dippel B. Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy / B. Dippel, J. Heintzenberger // Journal of Aerosol Science. – 1999. - V.30, №1, P. 907-908.

151. Influence of nitric acid modification of ordered mesoporous carbon materials on their capacitive performances in different aqueous electrolytes / [J.W. Lang, X.B. Yan, W.W. Liu et al.] // Journal of Power Sources. – 2012. – V.240. – P. 220-229.

152. Nitrogen-containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties / [F. Su, C.K. Poh, J.S. Chen et al.] // Energy & Environmental Science. – 2011. – V.4. – P. 717-724.

153. Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes / [M. Zhu, C.J. Weber, Y. Yang et al.] // Carbon. – 2008. – V.46, №14. – P. 1829-1840.

154. Васильев А.В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: / [А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федулина] – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

155. Marsh H. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide / H. Marsh, D.S. Yan, T.M. O'Grady // Carbon. – 1984. – V.22, №6. – P. 603-611.

156. Electric double-layer capacitor composed of activated carbon fiber cloth electrodes and solid polymer electrolytes containing alkylammonium salts /

[M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara, Y. Matsuda] // Journal of The Electrochemical Society. – 1994. – V.141, №7. – P. 1730-1734.

157. Liu X. All-solid-state electric double-layer capacitor with isotropic high-density graphite electrode and polyethylene oxide/$LiClO_4$ polymer electrolyte / X. Liu, T. Osaka // Journal of The Electrochemical Society. – 1996. – V.143, №12.– P. 3982-3986.

158. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte // [D. Lozano-Castelloa, D. Cazorla-Amorósa, A. Linares Solano et al.] / Carbon. – 2003. – V.41, №9. – P. 1765-1775.

159. Стойнов З.Б. Электрохимический импеданс / [З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин] – М.: Наука, 1991. – 336 с.

160. Вольфкович Ю.М. Электрохимические конденсаторы / Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк // Электрохимия. – 2002. – Т.38, №9. – С.1043-1068.

161. Мандзюк В.І. Фрактальна структура пористих вуглецевих матеріалів / В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, Ю.О. Кулик, Р.П. Лісовський // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2012. – Т.2, №1. – С. 85-92.

162. Бухаров В.А. Нові електродні матеріали для суперконденсаторів / В.А. Бухаров // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Фізика. – 2007. – №21. – С. 25-28.

163. Electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries based on organomagnesium chloroaluminate complexes / [D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – V.149, №2. – P. A115-A121.

164. Electrode material for supercapacitors based on nanostructured carbon / [S.L. Revo, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, M.M. Kuzishin] // Surface engineering and applied electrochemistry. – 2013. – V.49, №1. – P. 68-72.

165. Electrochemical characterization of new double electric layer capacitor with polimer hydrogel electrolyte / [S. Nohara, H. Wada, N. Fukuwara et al.] // Electrochemica Acta. – 2003. – V.48. – P. 749-753.

166. Питомі ємнісні характеристики вуглецiв, активованих гідроксидом калію / [І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, В.М. Ващинський, М.В. Беркещук] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т.16, №1, – С. 98-103.

167. Вплив виду електроліту на питому ємність електрохімічних конденсаторів / [Р.І.Мерена, І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк та ін.] //Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12, №1. – С. 236-243.

168. Electrochemical properties of nanoporous carbon material in aqueous electrolytes / [B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky et al.] // 3rd International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015), Lviv, Ukraine, 26-29 August 2015. – P. 178.

169. Lota K. Wybrane aspekty chemii supramolekularnej / [K. Lota, G. Lota] – Poznan: Betagraf P.U.H., 2009. – 242 p.

170. Capacitive matching of pore size and ion size in the negative and positive electrodes for supercapacitors / [G. Sun, W. Song, X. Liuet al.] // Electrochemica Acta. – 2011. – V.56, №25. – P. 9248-9256.

171. Steric Effects in Adsorption of Ions form Mixed Electrolytes into Microporous Carbon / [J. Segalini, E. Iwama, P.-L. Taberna et al.] // Electrochemistry Communications. – 2012. – V.15, №1. – P. 63–65.

172. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance / [B. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska et al.] // Electrochemica Acta. – 2005. V.50, №9. – P. 1197-1206.

173. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites / E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz et al.] // Journal of Power Sources. – 2006. – V.153, №2. – P. 413-418.

174. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / [В.А. Рабинович] – Ленінград: Химия, 1978.– 392 с.

175. Рачій Б.І. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах / [Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Н.Я. Іванічок та ін.] // Науково-технічнаконференція “Фізика, електроніка, електротехніка” (ФЕЕ), Суми, 20-25 квітня 2015. – С. 95.