

Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАНДЗЮК ВОЛОДИМИР ІГОРОВИЧ

УДК 538.971:544.7+541.13:544.018.2+
661.682:661.862

ДИСЕРТАЦІЯ

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТУРБОСТРАТНОГО ВУГЛЕЦЮ І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В.І. Мандзюк

Науковий консультант
доктор хімічних наук, професор
Миронюк Іван Федорович

АНОТАЦІЯ

Мандзюк В.І. Структурно-морфологічні та електрохімічні властивості турбостратного вуглецю і композиційних матеріалів $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 “Фізика і хімія поверхні”. – ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, Івано-Франківськ, 2019.

У дисертації встановлено взаємозв'язки між умовами отримання турбостратних вуглецевих матеріалів, композитів $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ та їх структурно-морфологічними, електропровідними і електрохімічними властивостями. З'ясовано механізми перебігу електрохімічних процесів у пристроях генерування і накопичення електричної енергії з електродами на їх основі.

У ході досліджень з'ясовано, що структура пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ), отриманих методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини, на першому структурному рівні утворена масовими фрактальними агрегатами, що сформовані з первинних вуглецевих нанокластерів розміром 3,0-4,8 нм, та поверхневими фрактальними агрегатами. Ріст температури карбонізації зумовлює зменшення розмірності масових фракталів ($D_v = 2,65\text{-}2,00$) і збільшення розмірності поверхневих фракталів ($D_s = 2,10\text{-}2,60$) із одночасним зменшенням поверхневої фрактальної розмірності відкритої пористої структури ($D_s = 2,57\text{-}2,17$), що свідчить про формування гладкої (нефрактальної) поверхні.

Встановлено, що збільшення температури карбонізації від 600 до 1100°C призводить до зменшення частки відкритих пор у ПВМ від 100 до 3,5 % за рахунок збільшення ступеня графітизації матеріалів. З цієї ж причини питома електропровідність збільшується на 6 порядків, досягаючи максимуму $173 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 1100°C.

У роботі з'ясовано, що процес електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ у діапазоні напруг 3,2-0,5 В пов'язаний з формуванням поверхневого твердотільного шару, який відповідає фазі LiF з кубічною симетрією (просторова група $Fm\bar{3}m$). За менших напруг формуються нестехіометричні сполуки впровадження Li_xC згідно реакції $C + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC$.

Підібрано оптимальні режими отримання (температура карбонізації 750°C) і термічної модифікації ПВМ (температура 400-500°C, час 2,5 год), за яких електрохімічна система C / 1 М LiBF₄ (γ-бутиролактон) / Li володіє максимальною питомою ємністю (~ 1510 мА·год/г) і питомою енергією (~ 1590 Вт·год/кг).

З'ясовано, що карбонізовані матеріали, одержані термічним розкладом глюкози, сахарози і лактози в інертній атмосфері за температури 230-355°C, при подальшому нагріванні до температури 1000°C втрачають 55-75 % своєї маси. Це пов'язано з утворенням в матеріалі карбіноїдних кластерів C₄H₂O (66 а.о.м.), C₅H₂O₂ або C₆H₅O (93 а.о.м.), C₆H₆O₂ або C₉H₂ (110 а.о.м.), які при нагріванні відокремлюються від вуглецевої матриці та переходять у газову фазу. За температур 270-280°C реєструється максимальна інтенсивність сублімаційного процесу.

Встановлено, що текстура матеріалу, одержаного із лактози, сформована з пластівчастих кристалітів, товщиною 0,4 нм і розміром пелюсток 0,4-5 нм, що забезпечує їм найвище значення питомої електропровідності (147,5 Ом⁻¹·м⁻¹) за температури активації 1000°C. Текстура ПВМ на основі глюкози і сахарози сформована в основному з кристалітів, що мають розмір 2,4-3 нм і близькі за формою до глобул.

З'ясовано, що питома ємність електрохімічних конденсаторів (ЕК), сформованих на основі вуглеців із сахаридів, забезпечується формуванням подвійного електричного шару на межі розділу електрод/електроліт, а накопичення ємності за рахунок редокс-реакцій чи псевдоємності відсутнє.

При тестуванні макетів ЕК на основі вуглеців із лактози, глюкози і сахарози, отриманих за температур активації 800°C, величина питомої ємності становить 160, 117 і 94 Ф/г відповідно при значенні розрядного струму 10 мА. Отримані значення задовільно корелюють із величиною питомої поверхні і загальним об'ємом пор даних зразків. При зростанні температури активації до 1000°C відбувається спад питомої ємності ЕК відповідно на 44, 70 і 20 % внаслідок зменшення питомої поверхні матеріалів.

У роботі встановлено, що термохімічна активація ПВМ на основі лактози пороутворюючими агентами КОН, K₂CO₃, ZnCl₂ і SnCl₂·2H₂O за температури 800°C зумовлює збільшення об'єму пор і питомої поверхні матеріалу відповідно в 1,8-5,3 та 1,7-4,2 рази, а питомої електропровідності в 1,4-2,8 разів. Активуючі реагенти за ефективністю впливу на властивості ПВМ можна розмістити в ряді: ZnCl₂ > КОН > K₂CO₃ > SnCl₂·2H₂O. Активація ZnCl₂ дозволила отримати матеріал із питомою поверхнею 2122 м²/г.

З'ясовано, що у процесі реакційної взаємодії ПВМ з активуючим реагентом КОН формується гідроксильована поверхня матеріалу, при контакті якої з лужним електролітом утворюється міцелярний подвійний електричний шар $\{m[C(C-O)]_nK^{+}(n-x)OH^{-}\}^{x+}xOH^{-}$. Електрохімічний конденсатор, сформований на основі даного матеріалу, володіє найбільшою питомою ємністю 176-157 Ф/г при розряджанні струмами 10-100 мА, що на 10 % перевищує значення ємності для неактивованого вуглецю, і найбільшою питомою електропровідністю (78 Ом⁻¹·м⁻¹).

У роботі запропоновано механізм розкладу дев'ятиводного нітрату алюмінію Al(NO₃)₃·9H₂O в діапазоні температур 20-1200°C. Особливість процесу проявляється в тому, що за температури вище 210°C аморфна та кристалічна фази беміту сформовані з глобул діаметром 6-10 нм, причому аморфна структура глобул містить хаотично об'єднані мономерні алюмоокисневі ланцюжки – AlOH – O – AlOH –. Зростання температури прожарювання прекурсору від 350 до 525°C сприяє формуванню

мезопористого гідроксиду алюмінію з розміром пор 2,4-4,9 нм та об'ємом пор 0,138 см³/г. Прожарювання прекурсору за температури 850°C забезпечує утворення мезопористого γ -Al₂O₃ з розміром пор 5,0 нм і об'ємом пор 0,084 см³/г. Одержаний за температури 1100°C α -Al₂O₃ має неоднорідну пористу структуру і містить мезопори розміром 8-40 нм та об'ємом 0,070 см³/г.

На основі досліджень процесів термодеструкції дев'ятиводного нітрату алюмінію запропоновано спосіб отримання синтетичного вуглецевого матеріалу з використанням лактози (як прекурсору) і мезопористого гідроксиду алюмінію AlOOH (як темплати). Встановлено, що питома поверхня та об'єм пор синтезованого зразка при співвідношенні C : AlOOH = 1:1 зростають відповідно в 3,4 і 7 разів по відношенню до вихідного матеріалу, а частка мезопор становить 85 %. Електрохімічний конденсатор, сформований на основі мезопористого вуглецю, демонструє на 8 % меншу ємність при розрядному струмі 10 мА на відміну від конденсатора на основі вуглецю із лактози, проте за рахунок розвиненої мезопористої структури дозволяє розрядження струмами до 200 мА.

У дисертації запропоновано спосіб формування структури композиційного матеріалу SiO₂-C, який полягає у нашаруванні вуглецевого компоненту із лактози (як прекурсору) у вигляді пластівчастих графенових листків розміром 0,4 × 5,0 нм на поверхню наночастинок кремнезему. Одержані вказаним способом композити володіють мезопористою структурою, в якій домінують пори розміром 6-12 нм, частка яких перевищує 80 %.

Встановлено, що при 20 %-му вмісті вуглецевої компоненти у композиційному матеріалі SiO₂-C за рахунок формування на поверхні наночастинок кремнезему графенового покриття досягається найвище значення питомої ємності літійового джерела 1757 мА·год/г за густини струму C/20.

Встановлено, що пірогенний метод отримання високодисперсного Al_2O_3 , який полягає у спалюванні пари AlCl_3 у воднево-повітряному полум'ї, вилученні із газового потоку зкоагульованих частинок та їх очищенні від адсорбованих молекул Cl_2 і HCl , забезпечує формування аерогелевидного продукту із питомою поверхнею $86\text{-}107\text{ м}^2/\text{г}$, в якому фрактальне мереживо аерогелю формується із частинок розміром $15\text{-}45\text{ нм}$. При контакті пари AlCl_3 із компонентами високотемпературного середовища спочатку формуються координаційно насичені гідрокомплекси $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, з яких у результаті конденсації утворюються частинки аморфного гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Подальше структурне впорядкування і послідовні фазові перетворення забезпечують утворення кристалічних фаз Al_2O_3 у порошковому матеріалі.

Запропонована технологія нашарування вуглецевого компоненту із лактози у вигляді пластівчастих листків на поверхню наночастинок пірогенного оксиду алюмінію дозволила збільшити в 70 і 4 рази питому електропровідність композиційного матеріалу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ та в 2,5 і 1,3 рази питому ємність літєвих джерел струму, сформованих відповідно на основі механічної суміші Al_2O_3 -ацетиленова сажа та композиту $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, в якому як вуглецевий прекурсор використано розчин полівінілового спирту.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, фрактальна структура, електрохімічна інтеркаляція, питома ємність, літєве джерело струму, електрохімічний конденсатор, ендотемплатний синтез, композити $\text{SiO}_2\text{-C}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$.

ANNOTATION

Mandzyuk V.I. Structural-morphological and electrochemical properties of turbostratic carbon and composite materials $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. – Manuscripts.

Thesis for the degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics in the specialty 01.04.18 “Physics and Chemistry of the Surface”. –Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

The interconnections between the conditions of obtaining turbostratic carbon materials, $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ composites, and their structural-morphological, electroconductive and electrochemical properties are established in the thesis. The mechanisms of electrochemical processes passing in the devices of electric energy generation and accumulation with electrodes on their basis are revealed.

It is found out that the structure of porous carbon materials (PCM) obtained by the hydrothermal carbonization of plant material at the first structural level was formed by mass fractal aggregates formed from primary carbon nanoclusters of 3.0-4.8 nm in size and surface fractal aggregates. The increase in the carbonization temperature results in decrease in the mass fractals size ($D_v = 2.65\text{-}2.00$), an increase in the dimension of surface fractals ($D_s = 2.10\text{-}2.60$) with a simultaneous decrease in the surface fractal dimension of the open porous structure ($D_s = 2.57\text{-}2.17$), indicating the formation of a smooth (non-fractal) surface.

It is set that an increase in the carbonization temperature from 600 to 1100°C leads to a decrease in the proportion of open pores in PCM from 100 to 3.5 % due to an increase in the graphitization degree of materials. For this reason, the specific electrical conductivity increases by 6 orders of magnitude, reaching a maximum of $173 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ at 1100°C.

It is established that the process of lithium ions electrochemical intercalation into PCMs in the voltage range of 3.2-0.5 V is related to the formation of a solid electrolyte interphase corresponding to the LiF phase with cubic symmetry (space group $Fm\bar{3}m$). For less voltages, non-stoichiometric

introduction compounds of Li_xC are formed according to the reaction $\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}$.

The optimal regimes of obtaining (carbonization temperature 750°C) and thermal modification (temperature $400\text{--}500^\circ\text{C}$, time 2.5 hours) of the PCMs have been selected, at which the electrochemical system $\text{C} / 1 \text{ M LiBF}_4$ (γ -butyrolactone) / Li has the maximum specific capacity ($\sim 1510 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) and specific energy ($\sim 1590 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$).

It was found that carbonized materials obtained by thermal decomposition of glucose, saccharose and lactose in an inert atmosphere at $230\text{--}355^\circ\text{C}$ lose 55-75 % of their mass at further heating to a temperature of 1000°C . This is due to the formation in the material of small carbinide clusters $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$ (m/z 66), C_5HO_2 or $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (m/z 93), $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ or C_9H_2 (m/z 110), which in the case of the heating is separated from the carbon matrix and goes into the gas phase. The maximum intensity of the sublimation process is recorded at $270\text{--}280^\circ\text{C}$.

It is set that the texture of the material obtained from lactose is formed from lamellar crystallites of 0.4 nm in thickness and 0.4-5 nm in size of leaves, which provides them with the highest value of specific electrical conductivity ($147.5 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) at an activation temperature of 1000°C . The texture of PCMs based on glucose and saccharose is predominantly formed from crystallites that are similar in shape to globules of 2.4-3 nm in size.

It is shown that the specific capacity of electrochemical capacitors (ECs) formed on the basis of carbon from saccharides is provided by the formation of a double electric layer at the boundary electrode / electrolyte, and there is no accumulation of capacitance due to redox reactions or pseudo-capacity. When testing ECs based on carbon from lactose, glucose and saccharose obtained at activation temperatures of 800°C , the specific capacity value is 160, 117 and 94 F/g respectively, at discharge current of 10 mA. The values obtained are satisfactorily correlated with the magnitude of the specific surface and the total pore volume of the samples. When the activation temperature increases to 1000°C ,

the specific capacity of the EC decreases on 44, 70 and 20 % respectively as a result of a decrease in the specific surface of the materials.

It is set that the thermochemical activation of lactose-derived PCM by pore-forming agents KOH, K_2CO_3 , $ZnCl_2$ and $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ at $800^\circ C$ results in an increase in the pore volume and the specific surface of the material, respectively, in 1.8-5.3 and 1.7-4.2 times, and specific conductivity in 1.4-2.8 times. Activating reagents on the effectiveness of the effect on the PCM properties can be placed in the series: $ZnCl_2 > KOH > K_2CO_3 > SnCl_2 \cdot 2H_2O$. The activation by $ZnCl_2$ allow to obtain the material with a specific surface of $2122 \text{ m}^2/\text{g}$.

It is find out that hydroxylated surface of the material is formed during reactive interaction of PCM with the activating reagent KOH. A micellar double electric layer $\{m[C(C-O)]_n K^+(n-x)OH^-\}^{x+} xOH^-$ is formed when this surface contact with an alkaline electrolyte. Electrochemical capacitor formed on this material basis has the largest specific capacity of 176-157 F/g at discharge with currents 10-100 mA, which is 10 % higher than the value of the capacity for unactivated carbon, and the largest specific electrical conductivity ($78 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

The mechanism of decomposition of aluminum nitrate nonahydrate $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in the temperatures range $20-1200^\circ C$ is proposed. The peculiarity of the process is that at temperatures above $210^\circ C$ amorphous and crystalline boehmite phases are formed from globules of 6-10 nm in diameter, and the amorphous globule structure contains chaotically joined monomeric alumina chains – $AlOH - O - AlOH -$. The increase of the calcination temperature of the precursor from 350 to $525^\circ C$ contributes to the formation of a mesoporous aluminum hydroxide with a pore size of 2.4-4.9 nm and a pore volume of $0.138 \text{ cm}^3/\text{g}$. The calcination of the precursor at $850^\circ C$ provides the formation of mesoporous $\gamma-Al_2O_3$ with a pore size of 5.0 nm and a pore volume of $0.084 \text{ cm}^3/\text{g}$. $\alpha-Al_2O_3$ obtained at $1100^\circ C$ has an inhomogeneous porous structure and contains mesopores 8-40 nm in size and a volume of $0.070 \text{ cm}^3/\text{g}$.

The method for obtaining synthetic carbon material using lactose (as a precursor) and mesoporous aluminum hydroxide AlOON (as template) is proposed

on the basis of research on the processes of thermal decomposition of aluminum nitrate nonahydrate. It is set that the specific surface area and the pore volume of the synthesized sample at a ratio of $C:AlOOH = 1:1$ increase respectively in 3.4 and 7 times in relation to the initial material, and the mesoporous part is 85 %. The EC, formed on the basis of mesoporous carbon, has lower on 8 % capacity at a discharge current 10 mA, in contrast to lactose-derived carbon capacitor, but allows the discharge of currents up to 200 mA due to the developed mesoporous structure.

The thesis is devoted to the method of forming the structure of SiO_2 -C composite material, which consists in the layering of the carbon component of lactose (as a precursor) in the form of lamellar graphene leaves of 0.4×5.0 nm in size on the surface of silica nanoparticles. The resulting composites have a mesoporous structure in which pores of 6-12 nm in size, whose fraction exceeds 80 %, are dominant.

It is set that the highest value of the specific capacity of the lithium power source is 1757 mA·h/g at current density $C/20$ for SiO_2 -C composite material with 20 % content of the carbon component due to the formation of graphene coating on silica nanoparticles surface.

It is set that the pyrogenic method for the production of highly dispersed Al_2O_3 , which includes a combustion of $AlCl_3$ vapor in a hydrogen-air flame, the removal of coagulated particles from the gas stream and their purification from adsorbed HCl and Cl_2 molecules, provides the formation of an aerogel-like product with a specific surface area of 86-107 m²/g, in which a fractal lace of aerogel is formed from particles of 15-45 nm in size. When $AlCl_3$ vapor contacts with components of a high-temperature medium, coordinated saturated hydro-complexes $[Al(OH)_6]^{3-}$ are formed initially, from which, as a result of condensation, particles of amorphous aluminum hydroxide $Al(OH)_3$ are formed. Further structural ordering and sequential phase transformations ensure the formation of Al_2O_3 crystalline phases in the powder material.

The proposed technology of layering of the lactose carbon component in the form of lamellar leaves on the surface of fumed alumina nanoparticles allow to increase in 70 and 4 times the specific electrical conductivity of the composite material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ and 2.5 and 1.3 times the specific capacity of lithium power sources formed respectively on the basis on a mechanical mixture of Al_2O_3 -acetylene soot and an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ composite, in which a solution of polyvinyl alcohol was used as a carbon precursor.

Key words: porous carbon material, fractal structure, electrochemical intercalation, specific capacity, lithium power source, electrochemical capacitor, endotemplate synthesis, $\text{SiO}_2\text{-C}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ composite.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. Structural features of carbons produced using glucose, lactose, and saccharose. *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11. № 508. P. 1-9.
2. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate. *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11. № 153. P. 1-8.
3. Ostafiychuk B.K., Mandzyuk V.I., Kulyk Yu.O., Nagirna N.I. SAXS investigation of nanoporous structure of thermal-modified carbon material // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9. P. 1–6.
4. Мандзюк В.І., Поважний В.А., Рачій Б.І. Пористий вуглець на основі антрациту як електродний матеріал літійових джерел струму. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2018. Т. 10. № 4. С. 04033-1–04033-5.
5. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Сачко В.М., Рачій Б.І., Кулик Ю.О., Микитин І.М. Структура та електрохімічні властивості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих із сахаридів. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2018. Т. 10. № 2. С. 02018-1–02018-7.

6. Myronyuk I.F., Voronin Y.P., Mandzyuk V.I., Bezruka N.A., Dmytrotsa T.V. The dimensional effect in trimethylsilylated silica nanoparticles. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9. № 5. P. 05030-1–05030-5.

7. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, отриманих на основі лактози. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8. № 4. С. 04006-1–04006-7.

8. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю як електроду літієвих джерел струму. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т. 6. № 1. С. 01017-1–01017-6.

9. Мандзюк В.И., Миронюк И.Ф., Сачко В.М., Мыкытын И.М. Темплатный синтез мезопористых углеродных материалов для электрохимических конденсаторов. *Электронная обработка материалов*. 2018. Т. 54. № 4. С. 52–58.

10. Mandzyuk V.I., Lisovsky R.P., Nagirna N.I. The effect of thermal treatment on porous structure of carbon materials. *Nanoscience and Nanotechnology Research*. 2013. V. 1. № 2. P. 23–26.

11. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М. Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17. № 2. С. 262–268.

12. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М., Кулик Ю.О. Морфологія та струмопровідні властивості композиційного матеріалу SiO_2 –С. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 4. С. 700–705.

13. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М. Струмоутворюючі процеси в літієвих джерелах струму з композиційним катодом SiO_2 –С. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 3. С. 562–568.

14. Мандзюк В.І., Хоменко В.Г., Сачко В.М., Миронюк І.Ф., Барсуков В.З. Літієві джерела струму на основі пористого вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 217–220.

15. Мандзюк В.І., Яремій І.П. Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 3. С. 490–496.

16. Мандзюк В.І., Сачко В.М., Миронюк І.Ф. Анодні матеріали літієвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 1. С. 130–146.

17. Нагірна Н.І., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Кулик Ю.О. Структура, морфологія та електрохімічні властивості хімічно відмитих пористих вуглецевих матеріалів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 4. С. 749–755.

18. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Климишин І.А., Будзуляк І.М. Вплив термічної активації пористого вуглецевого матеріалу на його структурні та електропровідні параметри. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 1. С. 154–161.

19. Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Нагірна Н.І., Рачій Б.І. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методу адсорбції / десорбції азоту. *Фізична інженерія поверхні*. 2013. Т. 11. № 1. С. 112–121.

20. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Лісовський Р.П. Фрактальна структура пористих вуглецевих матеріалів. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*. 2012. Т. 2. № 1. С. 85–92.

21. Миронюк І.Ф., Гуменyak В.В., Мандзюк В.І., Безрука Н.А. Будова та морфологія частинок Al_2O_3 , одержаних за різних умов газофазного синтезу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 3. С. 715–722.

22. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Яремій І.П. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 3. С. 616–624.

23. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Стрельчук В.В., Будзуляк С.І., Будзуляк І.М., Миронюк І.Ф., Рачій Б.І. Електричні та оптичні властивості

пористого вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 1. С. 94–101.

24. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Тьортих В.А., Березовська І.С., Янишпольський В.В. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид кремнію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 5. № 2. С. 679–685.

25. Мандзюк В.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10. № 3. С. 647–659.

26. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Джура У.Я. Вплив лазерного опромінення на термодинамічні властивості електрохімічної системи $\text{Li} / \text{SiO}_2 - \text{C}$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9. № 1. С. 72–76.

27. Миронюк І.Ф., Яремчук Б.М., Гергель Т.В., Мандзюк В.І. Закономірності росту частинок пірогенного кремнезему за умов турбулентності реакційного середовища. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7. № 4. С. 731–740.

28. Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Мандзюк В.І., Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Ріпецький Р.Й. Кінетичні характеристики процесу Li^+ іонної інтеркаляції кремнезем-вуглецевих наноккомпозитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6. № 2. С. 212–217.

29. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Гергель Т.В. Розмірні ефекти в наночастинках пірогенного діоксиду кремнію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6. № 1. С. 34–38.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

30. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І. Кінетика процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію в пористий вуглецевий матеріал. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. Т. 4/8. № 64. С. 42–48.

31. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Гуменyak В.В. Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в композиційний матеріал $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{графен}$. *Вісник*

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія хімія. 2012. Випуск XVI. С. 95–101.

32. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мерена Р.І. Вплив термічної обробки пористого вуглецю на питомі енергоємнісні характеристики літєвих джерел живлення на його основі. *Вісник національного університету “Львівська політехніка”. Електроніка.* 2011. № 708. С. 84–89.

33. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І. Імпедансна спектроскопія лазерно опромінених наноккомпозитів $\text{SiO}_2 - \text{C}$. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали.* 2011. № 1. С. 54–62

34. Літєве джерело струму: пат. № 84494 Україна: МПК: H01M 4/36. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П. № u 201304537; заявл. 11.04.2013; опубл. 25.10.2013, Бюл. №20. 4 с.

35. Mandzyuk V.I., Myronyuk I.F., Sachko V.M., Mykytyn I.M. Template synthesis of mesoporous carbon material. *Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2017: International Research and Practice Conference.* (Chernivtsi, 23-26 August 2017). Chernivtsi, 2017. P. 207.

36. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. Structural features of carbons produced using glucose, lactose, and saccharose. *Nanotechnologies and nanomaterials NANO-2016: International Research and Practice Conference.* (Lviv, 24-27 August 2016). Lviv, 2016. P. 609.

37. Barsukov V.Z., Khomenko V.G., Mandzyuk V.I., Myronyuk I.F., Sachko V.M. Lithium power sources based on porous carbon material. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XV міжнародна конференція.* (Івано-Франківськ, 11-16 травня 2015). Івано-Франківськ, 2015. С. 158.

38. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M. Formation of C_4 , C_5 , and C_9 clusters on carbon material surface and their thermo-desorption removal. *Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2015: International Research and Practice Conference.* (Lviv, 26-29 August 2015). Lviv, 2015. P. 9.

39. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Kulyk Yu.O., Sachko V.M. SAXS-investigation of porous structure of carbon materials derived from sugars. *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*. (Kyiv, 21-25 October 2015). Kyiv, 2015. P. 99.

40. Myronyuk I.F., Sachko V.M., Mandzyuk V.I., Gun'ko V.M. Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate. *Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2015: International Research and Practice Conference*. (Lviv, 26-29 August 2015). Lviv, 2015. P. 11.

41. Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Мандзюк В.І. Вплив хімічної обробки нанопористого вуглецевого матеріалу на його морфологію та фрактальну структуру. *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013: IV Международная научная конференция*. (Киев, 19-22 ноября 2013). Киев, 2013. С. 338.

42. Mandzyuk V.I., Nagirna N.I., Kulyk Yu.O. The effect of thermal activation on structure of nanoporous carbon materials. *Nanotechnology and Nanomaterials" (Nano-2013): The International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations and International Research and Practice Conference*. (Bukovel, 25 August – 1 September 2013). Bukovel, 2013. P. 141.

43. Gumenyak V.V., Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I. The compositional material SiO_2 - C as cathode for lithium power sources. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XIV міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013). Івано-Франківськ, 2013. С. 217.

44. Mandzyuk V.I., Budzulyak I.M., Nagirna N.I., Rachiy B.I. The thermal activation effect of porous carbon material on capacity parameters of lithium power sources on its basis // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XIV міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013). Івано-Франківськ, 2013. С. 226.

45. Мандзюк В.И., Миронюк И.Ф., Гуменyak В.В. Электродный материал химических источников тока на основе композита Al_2O_3 -С. *Химия и технология полимерных и композиционных материалов*: Всероссийская молодежная научная школа. (Москва, 26-28 ноября 2012). Москва, 2012. С. 201.

46. Нагирна Н.И., Мандзюк В.И., Лисовский Р.П., Рачий Б.И., Мерена Р.И. Электрохимическое внедрение ионов лития в пористый углеродный материал. // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах*: XII Международная конференция. (Краснодар, 1-6 октября 2012). Краснодар, 2012. С. 188–190.

47. Мандзюк В.И., Нагирна Н.И. Электродный материал для химических источников тока на основе пористого углерода. *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества*: III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы. (Москва, 28 мая – 1 июня 2012). Москва, 2012. С. 392–393.

48. Букатюк В.В., Мандзюк В.И., Миронюк И.Ф. Катодный композиционный материал SiO_2 – С. *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества*: III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы. (Москва, 28 мая – 1 июня 2012). Москва, 2012. С. 95–96.

49. Nagirna N.I., Mandzyuk V.I., Rachiy B.I. The effect of thermal treatment on energy characteristics of lithium power sources on nanoporous carbon base. // *Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)*: Mediterranean-East-Europe Meeting. (Uzhgorod, 12-14 May 2011). Uzhgorod, 2011. P. 198.

50. Mandzyuk V.I., Nagirna N.I., Povazhnyi V.A., Golovko L.V., Rachiy B.I. Anthracite as electrode material for lithium power sources. // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем*: XIII міжнародна конференція. (Івано-Франківськ, 16-21 травня 2011). Івано-Франківськ, 2011. С. 171.

51. Mandzyuk V.I., Myroniuk I.F., Tertykh V.A., Berezovska I.S., Yanishpolskii V.V. Mesoporous SiO_2 as electrode material for lithium power

sources. *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*. (Beregove, 6-10 September 2010). Beregove, 2010. P. 43.

52. Мандзюк В.І., МIRONЮК І.Ф. Вплив лазерного опромінення на кінетику процесів електрохімічної інтеркаляції літію в нанокompозит $\text{SiO}_2\text{-C}$. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XII міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009). Івано-Франківськ, 2009. Т. 1. С. 416–417.

53. Мыронюк И.Ф., Мандзюк В.И., Остафийчук Б.К., Григорчак И.И., Бахматюк Б.П. Особенности кинетики процесса интеркаляции лития в нанодисперсные С-модифицированные диоксиды кремния. *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: VI международная конференция*. (Саратов, 5-9 сентября 2005). Саратов, 2005. С. 244–247.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	23
ВСТУП	24
РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЮ ТА КРЕМНІЙВМІСНИХ СПОЛУК У ПРИСТРОЯХ ГЕНЕРАЦІЇ ТА НАКОПИЧЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ	33
1.1. Вуглецеві матеріали в літєвих джерелах живлення	33
1.1.1. Області застосування вуглецевих матеріалів	33
1.1.2. Структура та морфологія вуглецевих матеріалів	37
1.1.3. Механізми інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у вуглецеві матеріали	46
1.2. Темплатні способи отримання вуглецевих матеріалів для електрохімічних конденсаторів	53
1.3. Електродні матеріали літєвих джерел струму на основі кремнію і кремнійвмісних сполук	61
1.3.1. Електродні матеріали на основі кремнію	63
1.3.2. Композиційні аноди типу кремній / пасивна матриця	65
1.3.3. Композиційні аноди типу кремній / активна матриця	68
1.3.4. Електродні матеріали на основі оксиду кремнію	73
РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТУРБОСТРАТНОГО ВУГЛЕЦЮ ЯК ЕЛЕКТРОДНОГО МАТЕРІАЛУ ЛІТЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ	81
2.1. Вплив температури карбонізації вихідної сировини на текстурні властивості турбостратного вуглецю	83
2.2. Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу	104
2.3. Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал	114

2.3.1. Енергоємні параметри літєвих джерел струму на основі пористого вуглецевого матеріалу 114

2.3.2. Потенціодинамічний аналіз процесу впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал 121

2.3.3. Кінетика електрохімічного впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал 126

2.3.4. Визначення коефіцієнта дифузії йонів літію методом гальваностатичного переривчастого титрування 137

РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ЛІТЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ НА ОСНОВІ ТЕРМОХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО ТУРБОСТРАТНОГО ВУГЛЕЦЮ 142

3.1. Вплив термічної модифікації турбостратного вуглецю на його структурно-морфологічні властивості 142

3.2. Електропровідні властивості термічно модифікованого вуглецевого матеріалу 156

3.3. Електрохімічне впровадження йонів літію в термічно модифікований вуглецевий матеріал 158

3.4. Хімічна корекція пористості вуглецевого матеріалу та її вплив на його фізико-хімічні властивості 166

3.5. Дослідження енергоємнісних параметрів лабораторних зразків літєвих джерел струму 172

3.6. Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал на основі шкаралупи кокосу та антрациту 176

РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦІВ, ОТРИМАНИХ ІЗ МОНО(ДИ)САХАРИДІВ 186

4.1. Фізико-хімічні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих з використанням глюкози, лактози і сахарози	187
4.2. Електрохімічна поведінка вуглецевих матеріалів у водних електролітах	204
4.3. Вплив пороутворювачів на морфологію та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів	208
4.4. Вплив Al-вмісної темплати на морфологію та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів	217
4.4.1. Будова та морфологія алюмооксидних матеріалів, отриманих термодеструкцією дев'ятиводного нітрату алюмінію	218
4.4.2. Темплатний синтез мезопористих вуглецевих матеріалів для електрохімічних конденсаторів	227
РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ	235
5.1. Електрохімічне впровадження йонів літію в мезопористий діоксид кремнію	235
5.2. Вплив лазерного опромінення на енергоємні параметри літєвих джерел струму на основі композиту $\text{SiO}_2\text{-C}$, отриманого золь-гель методом	243
5.3. Структура, морфологія та електропровідні властивості композиційного матеріалу $\text{SiO}_2\text{-C}$	256
5.4. Струмоутворюючі процеси в літєвих джерелах струму із композиційним катодом $\text{SiO}_2\text{-C}$	264
РОЗДІЛ 6. ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ НА ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ	273
6.1. Будова і морфологія частинок Al_2O_3 , отриманих за різних умов газофазного синтезу	273

	22
6.2. Електрохімічне впровадження йонів літію в композиційний матеріал $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	283
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	291
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	295
ДОДАТКИ	337

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ВМ – вуглецевий матеріал;
ЛЙБ – літій-йонна батарея;
ЛДС – літієве джерело струму;
РПР – розподіл пор за розмірами;
БЕТ – метод Брунауера-Еммета-Теллера;
МКХР – малокутове Х-променеве розсіювання;
ВТО – високотемпературна обробка;
ЕК – електрохімічний конденсатор;
ПЕШ – подвійний електричний шар;
ПТШ – поверхневий твердотільний шар;
ПВМ – пористий вуглецевий матеріал;
ТГ – термогравіметрія;
ДТГ – диференціальна термогравіметрія;
ДТА – диференціальний термічний аналіз;
СЕІ – спектроскопія електрохімічного імпедансу;
DFT – density functional theory;
ІЧ – інфрачервона спектроскопія;
ЕЕС – еквівалентна електрична схема;
ГСПТ – метод гальваностатичного переривчастого титрування.

ВСТУП

Актуальність теми. Процеси генерування та накопичення електричного заряду, які лежать в основі функціонування систем електрохімічної енергетики, є пріоритетним напрямком сучасних наукових досліджень. Розвиток електромобілебудування, відновлювальної енергетики і портативної електроніки вимагає створення літєвих джерел струму (ЛДС) та електрохімічних конденсаторів (ЕК) із великою питомою ємністю та питомою енергією. Вирішення цих завдань можливе тільки в результаті створення нових електродних матеріалів із оптимальними структурно-морфологічними та електрохімічними властивостями.

Для виготовлення електродів ЛДС та ЕК в останні роки стали використовувати синтетичні пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), одержані з рослинної сировини. Розвинену мережу мікро- і мезопор у цих матеріалах створюють шляхом їх реакційної взаємодії з молекулами O_2 , H_2O або CO_2 за температури $750 \div 1000^\circ C$. Відомі методи активації виявилися недостатньо ефективними, що змушує науковців шукати нові підходи та способи, які дозволять здійснити їх структурну перебудову. Зокрема, високих показників щодо морфологічних і струмопровідних властивостей ПВМ рослинного походження можна досягти в результаті термостимульованого газофазного переосадження графенових листків в об'ємі турбостратного вуглецю за участю молекул CO.

Для збільшення об'єму мікро- і мезопор та питомої поверхні ПВМ широкого поширення набуло використання пороутворюючих реагентів (наприклад, KOH, NaOH, $ZnCl_2$) та методів екзо- і ендотемплатування. Нові технології синтезу дають можливість отримати матеріали з наперед заданими та відтворюваними структурно-морфологічними і фізико-хімічними властивостями.

Здатність вуглецевих прекурсорів, зокрема моно- чи дисахаридів, під час термолітичного розкладу хімічно приєднуватися до поверхні високодисперсних частинок оксидних матеріалів є передумовою для

одержання композиційних електродних матеріалів на їх основі, що дозволяє усунути проблему агрегування частинок і, як наслідок, підвищити їх питому електропровідність і питомі енергоємні параметри електродів ЛДС.

Таким чином, проведення комплексних досліджень, що стосуються синтезу ПВМ і композиційних матеріалів $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, вивчення їх структурно-морфологічних параметрів, а також енергоємних характеристик електродів ЛДС та ЕК, виготовлених на їх основі, є важливим науковим і прикладним завданням, що і визначає актуальність дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертація виконана в ДВНЗ «Прикарпатський національний університет 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 псевдоємнісних систем накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю” (№ 0112U001658), “Наукові основи створення наноструктурованих композиційних матеріалів для катодів високоенергоємних та потужних літєвих джерел струму” (№ 0113U001504с), а також в рамках досліджень, пов'язаних з виконанням міжнародного проекту №1709 згідно з угодою між ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника” та Українським науково-технологічним центром “Розробка лазерних і комбінованих інтеркаляційних методів для нанотехнологій низькорозмірних структур” та виконанням міжнародного проекту “Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії” CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення взаємозв'язків між умовами отримання турбостратних вуглецевих матеріалів і композитів $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ і їх структурно-морфологічними та електропровідними властивостями; з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів у пристроях генерування і накопичення електричної енергії з електродами на їх основі.

Для досягнення вказаної мети необхідно вирішити наступні завдання:

- дослідити вплив температури карбонізації вихідної сировини, термічної і хімічної обробки пористих вуглецевих матеріалів, отриманих шляхом термолітичного розкладу вуглецевмісних речовин, на їх структурні, морфологічні та електропровідні властивості;
- встановити взаємозв'язок між структурою, морфологією пористих вуглецевих матеріалів та енергетичними параметрами літєвих джерел струму, сформованих на їх основі;
- дослідити кінетику процесу електрохімічного впровадження йонів літію в літєві джерела струму на основі пористих вуглецевих матеріалів;
- з'ясувати можливості використання пористих вуглецевих матеріалів, отриманих із мого(ди)сахаридів, як електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів та встановити механізми накопичення електричного заряду в даних системах;
- дослідити структурно-морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих прожарюванням композиційної суміші лактози і активуючого реагенту (KOH, K_2CO_3 , $ZnCl_2$, $SnCl_2$), та з'ясувати вплив набутих властивостей вуглецевих структур на ємність електрохімічних конденсаторів, сформованих на їх основі;
- з'ясувати перебіг хімічних процесів розкладу дев'ятиводного нітрату алюмінію при його нагріванні до температури 1200°C у атмосфері аргону, дослідити будову та морфологію алюмооксидних матеріалів, одержаних за різних температур прожарювання даного прекурсору;
- дослідити перспективність застосування мезопористого гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$ як ендотемплати при синтезі вуглецевого матеріалу та з'ясувати її вплив на енергоємні параметри електрохімічних конденсаторів;
- визначити оптимальне співвідношення між пірогенним кремнеземом та вуглецевмісним прекурсором, при якому забезпечується максимальна питома ємність літєвого джерела струму, сформованого на основі композиційного матеріалу SiO_2-C ;

– розкрити механізми формування наночастинок Al_2O_3 при спалюванні пари AlCl_3 у воднево-повітряному полум'ї за різних умов газофазного синтезу, дослідити їх кристалічну будову та морфологію;

– сформувати лабораторні зразки літієвих джерел струму з електродами на основі композиту $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, дослідити їх експлуатаційні параметри.

Об'єкт дослідження: процеси генерації та накопичення електричного заряду в електрохімічних системах на основі турбостратного вуглецю та композиційних матеріалів $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$.

Предмет дослідження: взаємозв'язок між структурою, морфологією, електропровідними властивостями турбостратного вуглецю і композиційних матеріалів $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ та енергоємними параметрами електрохімічних конденсаторів і літієвих джерел струму з електродами на їх основі.

Методи дослідження. При виконанні роботи використано комплекс взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів: X-променева дифрактометрія, малокутове X-променеве розсіяння, диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз, температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, імпедансна спектроскопія, Раман спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія, гальваностатичне циклювання, циклічна вольтамперометрія, гальваностатичне переривчасте титрування. Для забезпечення високої достовірності інтерпретації експериментальних даних застосовано ряд адекватних методик обробки результатів експерименту із використанням добре апробованих програмних комплексів GNOM, FullProf, ZView-2, FRA-2.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше з'ясовано, що структура пористих вуглецевих матеріалів, отриманих методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини, на першому структурному рівні утворена масовими фрактальними агрегатами, які сформовані з первинних вуглецевих нанокластерів розміром 3,0-4,8 нм, та поверхневими фрактальними агрегатами. Ріст температури карбонізації

зумовлює зменшення розмірності масових фракталів і збільшення розмірності поверхневих фракталів із одночасним зменшенням поверхневої фрактальної розмірності відкритої пористої структури, що свідчить про формування гладкої (нефрактальної) поверхні.

2. Встановлено оптимальні режими отримання ($t_{\text{карб}} = 750^{\circ}\text{C}$) та модифікації ($t_{\text{мод}} = 400\text{-}500^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{мод}} = 2,5$ год) пористих вуглецевих матеріалів, за яких літієве джерело струму на їх основі володіє максимальною питомою ємністю (~ 1510 мА·год/г) і питомою енергією (~ 1590 Вт·год/кг).

3. З'ясовано механізми перебігу електрохімічної інтеркаляції літію в пористий вуглецевий матеріал і запропоновано стадійний характер цього процесу. Показано, що електрохімічні процеси за напруг до $0,5$ В пов'язані з деструкцією електроліту та утворенням на поверхні частинок вуглецю плівкової фази LiF (просторова група $Fm\bar{3}m$). За менших напруг відбувається формування сполук впровадження Li_xC згідно реакції $\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}$. Значення питомої ємності літієвих джерел струму на першій стадії корелює з величиною питомої поверхні матеріалу, а на другій – із розмірами нанокластерів, з яких він сформований.

4. Вперше встановлено, що карбонізовані матеріали, одержані термічним розкладом моно(ди)сахаридів за температури $230\text{-}355^{\circ}\text{C}$, при нагріванні до температури 1000°C втрачають $55\text{-}75\%$ своєї маси внаслідок сублімаційного випаровування із об'єму матеріалу карбіноїдних кластерів $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$ (66 а.о.м.), C_5HO_2 або $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (93 а.о.м.) та $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ або C_9H_2 (110 а.о.м.), які при нагріванні відокремлюються від вуглецевої матриці і переходять у газову фазу. Максимальна інтенсивність сублімаційного процесу реєструється за температур $270\text{-}280^{\circ}\text{C}$.

5. Вперше з'ясовано, що термоокиснююча активація карбонізованого матеріалу шляхом його прожарювання за температур 800 і 1000°C у герметичному керамічному контейнері, в якому встановлюється автомобільний режим дифузійного проникнення в об'єм контейнера молекул

атмосферного кисню і зворотного виходу продуктів окиснення, забезпечує зростання у 2-14 разів питомої поверхні і 1,5-7 разів об'єму пор. Встановлено, що текстура матеріалу, одержаного із лактози, сформована з пластівчастих кристалітів товщиною $\sim 0,4$ нм і розміром пелюсток 0,4-5 нм, що забезпечує їм найвище значення питомої електропровідності ($147,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) за температури активації 1000°C .

6. З'ясовано, що у процесі реакційної взаємодії пористого вуглецевого матеріалу з активуючим реагентом КОН формується гідроксильована поверхня матеріалу, при контакті якої з лужним електролітом формується міцелярний подвійний електричний шар $\{m[\text{C}(\text{C}-\text{O})]n\text{K}^+(\text{n}-x)\text{OH}^-\}^{x+}x\text{OH}^-$. Електрохімічний конденсатор, сформований на основі даного матеріалу, володіє найбільшою питомою ємністю 176-157 Ф/г при розряджанні струмами 10-100 мА, що на 10 % перевищує значення ємності для неактивованого вуглецю.

7. Вперше запропоновано спосіб отримання синтетичного ПВМ з використанням лактози (як прекурсору) і мезопористого гідроксиду алюмінію AlOOH (як ендотемплати), який утворюється в результаті термодеструкції дев'ятиводного нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, та здійснено його апробацію як електродного матеріалу електрохімічного конденсатора. З'ясовано, що електрохімічний конденсатор, сформований на основі зразка $\text{C}-\text{AlOOH}$ (1:1) за рахунок його розвиненої мезопористої структури дозволяє розряджання струмами до 200 мА при збереженні ємності на рівні 121 Ф/г.

8. Вперше запропоновано спосіб формування структури композиційних матеріалів $\text{SiO}_2\text{-C}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, який полягає у нашаруванні вуглецевого компонента із лактози (як прекурсору) у вигляді пластівчастих графенових листків розміром $0,4 \times 5,0$ нм на поверхню наночастинок пірогенного SiO_2 і Al_2O_3 , та показано переваги сформованих даним способом композитів при їх використанні як катодних матеріалів ЛДС.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Результати комплексного дослідження фрактально-пористої структури і морфології ПВМ, отриманих внаслідок карбонізації вуглецевмісної сировини та подальшої термохімічної модифікації, можуть бути використані у промисловому виробництві вуглецю із наперед заданими властивостями.

2. Сформовані на основі пористого вуглецю лабораторні зразки ЛДС витримують більше 90 зарядних / розрядних циклів за густини струму $C / 20$ при збереженні зарядної ємності на рівні $150 \text{ мА} \cdot \text{год/г}$.

3. Застосування активуючого агенту ZnCl_2 та ендотемплати AlOOH для модифікації пористої структури вуглецевих матеріалів дозволяє отримати матеріали із достатньо високою питомою поверхнею (2122 і $1707 \text{ м}^2/\text{г}$) та загальним об'ємом пор ($1,168$ і $1,546 \text{ см}^3/\text{г}$) відповідно, які можуть використовуватися не тільки як електродні матеріали для систем накопичення і генерації електричної енергії, але й як сорбенти і носії каталізаторів.

4. Технологія формування структури композиційних матеріалів $\text{SiO}_2\text{-C}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ шляхом нашарування вуглецевого компонента на поверхню наночастинок пірогенного SiO_2 і Al_2O_3 може успішно застосовуватися з метою підвищення питомої електропровідності нанорозмірних матеріалів класу діелектриків і напівпровідників.

5. Розроблені способи термохімічної активації та ендотемплатування вуглецевмісних прекурсорів можуть бути використані у промисловому виробництві електродних матеріалів ЛДС та електрохімічних конденсаторів.

Матеріали дисертації можуть бути використані у науково-дослідних установах НАН України та навчальному процесі підготовки бакалаврів, магістрів та аспірантів фізичних, хімічних та матеріалознавчих спеціальностей при викладанні спецкурсів циклу “Фізика і хімія поверхні”, “Адсорбція і пориста структура твердих тіл”, “Хімія наноматеріалів”, “Прикладне матеріалознавство”, “Електрохімія” тощо.

Особистий внесок здобувача у публікаціях зі співавторами полягає у постановці наукових задач та плануванні методів їх вирішення, проведенні експериментальних досліджень, формуванні узагальнюючих положень [48, 249, 252, 256, 263, 278-282, 288, 299-307, 309-312, 314, 331, 338-340, 346, 348, 355, 359, 363-369, 378, 380, 382, 396]; отриманні дослідних зразків ПВМ та їх термохімічній обробці [248, 249, 252, 256, 263, 278, 280, 288, 299, 303, 306, 314, 320, 331, 338], участі у синтезі композиційних матеріалів $\text{SiO}_2\text{-C}$ [359, 363, 364, 366-369] та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ [396, 397]; дослідженні їх структури [249, 263, 279, 299-301, 306, 307, 310, 314, 320, 321, 331, 339, 340, 366, 382] та морфології поверхні [256, 302, 303, 306, 307, 310, 311, 314, 321, 338, 339, 348, 366, 378, 382]; проведенні термогравіметричних досліджень [314, 339, 382, 314]; дослідженні електропровідних [252, 299, 313, 338, 348, 366, 380] та електрохімічних [248, 278, 279, 303, 305, 307, 309, 311, 331, 338, 348, 355, 363, 367, 369, 396, 397] властивостей матеріалів; вивченні кінетики електрохімічного впровадження йонів літію в ЛДС на основі досліджуваних матеріалів, підборі еквівалентних електричних схем та інтерпретації отриманих результатів [248, 288, 303, 355, 359, 364, 365, 360, 367]; дослідженні експлуатаційних характеристик пристроїв генерації [280, 303, 309, 311, 320, 356, 369, 396, 397] та накопичення [331, 338, 348] електричної енергії; участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [248, 249, 252, 256, 263, 278-282, 288, 299-307, 309-312, 314, 331, 338-340, 346, 348, 355, 359, 363-369, 378, 380, 382, 396]; написанні та оформленні публікацій. У роботах, написаних у співавторстві, автору належать результати, викладені в дисертації.

Апробація результатів дисертації. Представлені в дисертації результати доповідалися та обговорювалися на: VI Международной конференции “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” (Саратов, Россия, 2005); XII – XV Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, Україна, 2009, 2011, 2013, 2015); Ukrainian-German Symposiums on Physics and Chemistry of

Nanostructures and on Nanobiotechnology (Ukraine, 2010, 2015); Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional Nanomaterials: NanoEuroMed 2011” (Uzhgorod, Ukraine 2011); III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (Москва, Россия, 2012); XII Международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” (Краснодар, Россия, 2012); Всероссийской молодежной научной школе “Химия и технология полимерных и композиционных материалов” (Москва, Россия, 2012); International Research and Practice Conferences “Nanotechnology and Nanomaterials” (2013, 2015, 2016, 2017); IV Международной научной конференции “Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013” (Киев, Украина, 2013); об’єднаних наукових семінарах кафедр матеріалознавства і новітніх технологій, комп’ютерної інженерії та електроніки, фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”.

Публікації. Результати дисертації висвітлено в 53 наукових роботах: 29 статтях у фахових наукових журналах, зокрема 8 з них опубліковано у журналах, які внесено до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus та/або Web of Science, 2 – у наукових періодичних виданнях іноземних держав, 1 патенті на корисну модель та 19 матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків та списку використаних літературних джерел (397 посилань). Робота викладена на 344 сторінках, містить 146 рисунків і 55 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЮ ТА КРЕМНІЙВМІСНИХ СПОЛУК У ПРИСТРОЯХ ГЕНЕРАЦІЇ ТА НАКОПИЧЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

1.1. Вуглецеві матеріали в літійових джерелах живлення

1.1.1. Області застосування вуглецевих матеріалів.

Розробка електродних матеріалів, що володіють необхідними властивостями (недефіцитністю вихідних компонентів, стабільністю і високою електрокаталітичною активністю), є одним із шляхів суттєвого удосконалення існуючих електрохімічних виробництв і створення нових електрохімічних технологій [1]. Вказані вимоги можна забезпечити при синтезі електродів на основі вуглецевих матеріалів (ВМ).

Для отримання ВМ використовують в основному піроліз природних та синтетичних вуглецевмісних сполук. Стабільність ВМ при цьому забезпечується надзвичайно високими значеннями температур сублімації ($\sim 3640^{\circ}\text{C}$) і плавлення ($\sim 3500^{\circ}\text{C}$) вуглецю. Властивості ВМ обумовлені, в першу чергу, не індивідуальними характеристиками вуглецю, а вихідними вуглецевмісними речовинами (або вуглецевими прекурсорами) та умовами їх модифікації і обробки. Завдяки цьому виникає можливість формування ВМ із різноманітним спектром фізико-хімічних та електрокаталітичних властивостей [1].

На даний час ВМ використовуються як катоди і аноди в електрометалургійних процесах у водних розчинах і розплавах, як аноди в хлорному електролізі, а також у системах очищення води. Вуглецеві пероксидводневі і кислотні (повітряні) електроди знайшли застосування в хімічних джерелах струму, електрохімічних конденсаторах і генераторах. У деяких хімічних джерелах струму із неводним електролітом сполуки вуглецю є також активним матеріалом [2]. ВМ знайшли практичне застосування у всіх

типах джерел струму: первинних і вторинних, резервних і паливних елементах, електрохімічних конденсаторах [2] (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Функціональний спектр застосування ВМ [2].

Отже, привабливість ВМ як електродів зумовлена унікальним поєднанням фізичних і хімічних властивостей вуглецю [1]:

- високою електро- і теплопровідністю;
- можливістю отримання в компактній і дисперсній формі;
- розвиненою питомою поверхнею;
- високою електрокаталітичною активністю і селективністю в ряді технічно важливих електрохімічних реакцій;
- корозійною стійкістю;
- високою електрохімічною і хімічною стабільністю;
- широкою поширеністю вихідної сировини;
- відносно низькою вартістю ВМ та виробів із них.

Застосування ВМ як електродного матеріалу в літій-йонних батареях (ЛІБ) і літєвих джерелах струму (ЛДС) має цікаву історію (табл. 1.1). Автори [3, 4], досліджуючи графітові інтеркаляційні сполуки, встановили, що інтеркаляція йонів літію в графіт відбувається з утворенням хімічної сполуки LiC_6 . Ще в 1976 році у роботі [5] зазначалося про впровадження йонів літію у

вуглецеві матриці-“господарі” із неводних розчинів. Проте, процеси деструкції графітової матриці під час інтеркаляції / деінтеркаляції літію залишили багато нерозв’язаних питань. У 1980 році Армандом була запропонована нова концепція батарей типу “крісло-гойдалка” [6], після чого дослідники зробили перші вдалі спроби застосувати графіт як негативний електрод ЛІБ [7, 8].

Таблиця 1.1

Історичний огляд застосування вуглецевих електродних матеріалів

Рік	Історичний огляд
1976	Електрохімічне впровадження катіонів лужних металів в органічні донорні розчини [5]
1981	ЛІБ на основі LiC_6 (анод) і NbSe_3 (катод) в діоксолані [9]
1983	Полімерні електролітні матеріали, що використовують літійований графіт як анод в LiClO_4/PC [10]
1985	Застосування розупорядкованого неграфітизованого ВМ як аноду [11]
1990	Комерційний твердий вуглець для ЛІБ як анод у поєднанні з Li/MnO_2 катодом [12]
1990	Використання коксу як аноду у парі Li/MnO_2 катодом в $\text{LiAsF}_6:\text{EC}/\text{PC}$ [13]
1993	Впровадження графітизованих мезовуглецевих мікробус та неграфітизованих вуглецевих волокон як анодних матеріалів [14]

Подальшим завданням дослідників став пошук нових електролітичних систем на основі органічних розчинників, у тому числі полімерних електролітів, використання яких дозволить оборотно здійснювати процес інтеркаляції / деінтеркаляції, що, в свою чергу, значно покращить цикльованість графітового матеріалу [10].

Перша успішна спроба електрохімічної інтеркаляції йонів літію в графіт була здійснена за високої температури у полімерному електроліті [15]. Проводилися також дослідження щодо застосування в якості анодів ЛІБ розупорядкованих ВМ (піролізних полімерів та промислові вуглецевих волокон) [16]. Було встановлено, що необоротна ємність при першому циклі зумовлена перебігом електрохімічних процесів на поверхні вуглецю; при

цьому значення оборотної ємності впродовж декількох циклів заряду / розряду, не залежало від поверхневих реакцій. У роботі [17] вказувалося на 20 % падіння ємності впродовж 500 циклів роботи ЛІБ на основі Li-металічного оксиду та піролітичного вуглецю.

У 1991 році створені фірма Sony Energytec Inc. Створила перші промислові ЛІБ на основі неграфітизованого вуглецю (як негативного електроду), отриманого термічною деструкцією термореактивних смол із поліфурфурилового спирту [12, 18, 19]. Успішні спроби по впровадженню йонів літію в розупорядковані ВМ відкрили ряд можливостей щодо створення на їх основі джерел струму з підвищеними енергоємнісними параметрами та пошуку придатних електролітичних систем.

У середині ХХ ст. дослідниками були здійснені активні спроби по заміні вуглець-водневої сировини органічною сировиною [20-23]. Традиційний піроліз вуглеводнів замінювався піролізом органічних сполук, зокрема, епоксидної чи фенолформальдегідної смол. Зазначений підхід приніс позитивні результати в області електрохімічних властивостей електродного матеріалу, які полягали в збільшенні інтеркаляційної ємності до 600–700 мА·год/г. Пізніше, для отримання ВМ замість синтетичних сполук було запропоновано застосовувати органічну сировину природного походження та відходи її виробництва: шкаралупу кокосових горіхів, кісточки фруктових дерев, відходи бавовни, кавові зерна, цукровий очерет, бамбук, лушпиння арахісу, рису та сої [21-25].

Зокрема, у роботі [25] з'ясовано, що одержаний шляхом піролізу рисового лушпиння електродний матеріал, володіє цінним комплексом електрохімічних властивостей: високою інтеркаляційною ємністю (1055 мА·год/г), оптимальним для анодного матеріалу розміром частинок та ступенем графітизації, задовільною швидкістю інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію і коефіцієнтом дифузії літію, оборотною і необоротною ємністю, низькою швидкістю деградації, доброю технологічністю під час виготовлення електродів. Подібних результатів було досягнуто і в роботі

[23], в якій досліджувалися можливості використання електродних матеріалів на основі вуглецю, отриманого піролізом кісточок фруктових дерев, цукрового очерету, відходів бавовни та кавових зерен.

На підставі проведених досліджень були виділені головні відмітні особливості рослинної сировини, які дозволяють використовувати її для отримання ВМ [23-26]:

- а) екологічна прийнятність;
- б) відсутність домішок, які негативно впливають на робочі параметри анодного матеріалу зокрема, так і джерела струму загалом;
- в) простота в переробці і підготовці до піролізу;
- г) низька собівартість продукції;
- д) можливість попередньої обробки та модифікації (допування та механоактивації);
- е) природна відновлюваність.

Таким чином, беручи до уваги зазначені вище переваги рослинної сировини, яка є дешевою матеріальною базою для отримання високоякісних ВМ, та недостатнє висвітлення у літературі систематичних досліджень щодо їх використання як електродів в ЛДС, постає необхідність комплексного їх дослідження, встановлення взаємозв'язку між структурою, морфологією, електропровідністю та питомими енергетичними параметрами джерел живлення на їх основі, з'ясування впливу на дані параметри режимів отримання і термохімічної активації та обробки.

1.1.2. Структура та морфологія вуглецевих матеріалів.

Кристалічна структура та морфологія ВМ, які залежать, насамперед, від виду вихідної сировини та технологічних умов її отримання, подальшої обробки та модифікації, будуть визначати кінетику процесу електрохімічного впровадження йонів літію в електродні матеріали на його основі. Тому є необхідність детально розглянути структурно-морфологічні особливості ВМ залежно від методу їх отримання та виду вихідної сировини.

Вуглець-вуглецевий зв'язок є основним чинником, який визначає особливості структури ВМ. В основному стані вуглець характеризується електронною конфігурацією $1s^2 2s^2 2p^2$. Атом вуглецю в цьому стані є двоховалентним. Для переважної більшості хімічних вуглецевмісних сполук вуглець є чотирьохвалентним елементом. Збуджений чотирьохвалентний стан атома вуглецю виникає при переході електрона із $2s$ -стану в $2p$ -стан. Йому відповідає конфігурація $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Енергія, яка затрачається на збудження, компенсується енергією, виділеною при утворенні зв'язків [1].

Як відомо [27], вуглець існує у вигляді чотирьох алотропних модифікацій:

- алмаз, який володіє sp^3 -гібридизацією;
- графіт, для якого характерна sp^2 -гібридизація;
- карбін із sp -гібридизацією;
- фулерен із спотвореною sp^2 -гібридизацією.

Тільки дві форми з чотирьох (алмаз і графіт) зустрічаються в природі; дві інші форми є синтетичними.

sp^3 -гібридизація з тетраедричним розташуванням валентних зв'язків виникає при зміщенні одного s - і трьох p -електронів (рис. 1.2, а). Структура алмазу, який володіє першою алотропною формою вуглецю, може бути представлена у вигляді просторового полімеру, в якому атоми вуглецю формують $C - C$ зв'язки.

sp^2 -гібридизація, яка характеризується наявністю трьох рівноцінних валентностей, виникає при зміщенні двох p - і одного s -електрона (рис. 1.2, б). Четвертий валентний π -електрон локалізується вздовж осі z , перпендикулярної площині xy , в якій розміщені гібридні електрони. Другій алотропній формі вуглецю – графіту, відповідає полімер, сформований із атомів вуглецю sp^2 -гібридизації.

sp -гібридизація виникає при зміщенні s - і трьох p -електронів (рис. 1.2, в). Периферійні атоми вуглецю також можуть знаходитися в цьому стані [1].

трьома координатами, співвідношення розмірів, роль функціональних поверхневих груп і поверхні).

Графіт являє собою шарувату сполуку, що складається з гексагональних графенових шарів, утворених sp^2 -атомами вуглецю. Ці атоми слабо зв'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса та об'єднуються в послідовні *ABAB...*-шари, розташовані вздовж кристалографічної осі *c* (рис. 1.4) [1].

Кристалічна ґратка графіту належить до просторової групи $P6_3/mmc$. За кімнатної температури міжплощинні відстані в напрямку осей *a* і *c* елементарної комірки відповідно рівні $a_0 = 0,246$ нм і $c_0 = 0,6708$ нм. Кристал графіту володіє двома видами характерних поверхонь – нормальною, яку ще називають базальною, і паралельною до осі *c*, яка отримала назву крайової. Саме такою анізотропною структурою визначаються властивості процесу інтеркаляції йонів літію в графіт.

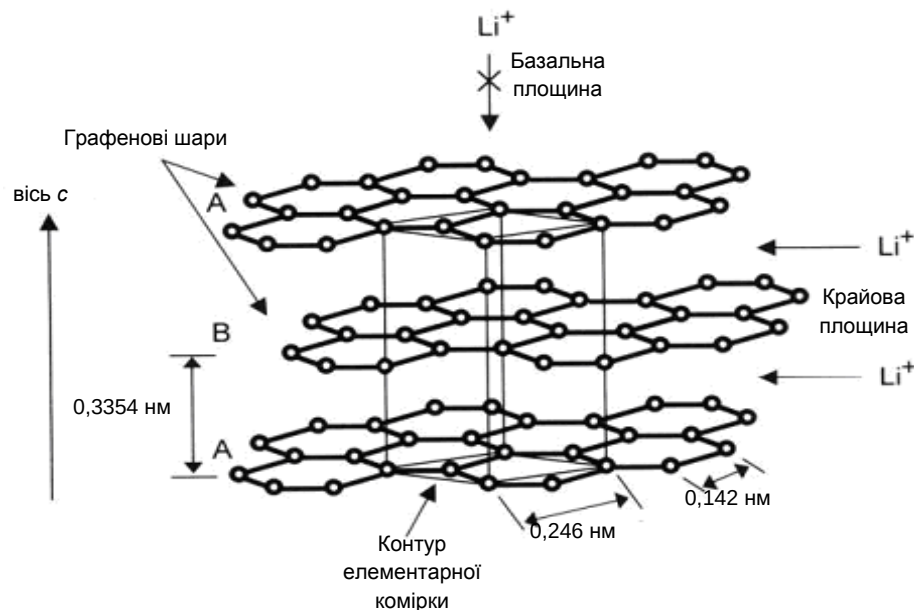


Рис. 1.4. Кристалічна структура гексагональної форми графіту, який володіє *ABAB...* упакуванням графенових шарів, та його елементарна комірка [1].

Графіт можна синтезувати штучно шляхом обробки піролітичного вуглецю за температури близько 3000°C [29]. Поряд з кристалічними різновидами ВМ існує значна кількість аморфних і частково кристалічних

перехідних видів ВМ, таких як кокс [13], сажа [30], активоване вугілля [31], вуглецеві волокна [32], скловуглеці [33]. Перехідні форм вуглецю можуть бути класифіковані за структурою на три основні групи [34]: турбостратна структура, аморфний вуглець та надатомні утворення вищого порядку. Штучні ВМ характеризуються певною недосконалістю, наявністю неупорядкованих чи спряжених шарів, є дещо розупорядкованими, насамперед у розташуванні графенових шарів, яке отримало назву “турбостратного розупорядкування”.

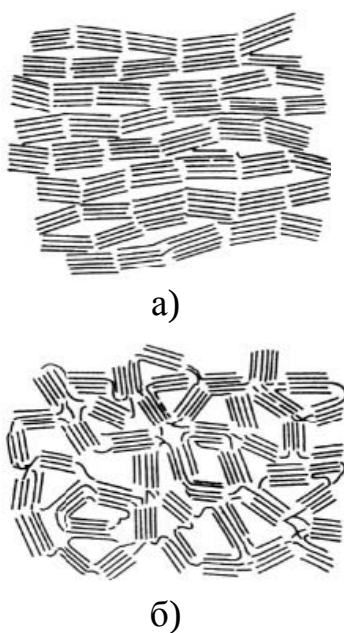


Рис. 1.5. Моделі структур м'яких (а) і твердих (б) форм вуглецю [29].

(рис. 1.5, б), тому їх складно отримати навіть при термообробці за високих температур ($> 2000^{\circ}\text{C}$).

Переважає більшість промислових марок вуглецю отримують синтетичним способом, тобто вони є штучними вуглецями. Структура аморфного ВМ формується із сегментів гексагональних сіток вуглецю, неупорядкованих один відносно одного [35]. Зрошування окремих сегментів гексагональних сіток та їх паралельної орієнтації, тобто утворення графіту, можна домогтися, застосовуючи високотемпературну обробку ($> 2500^{\circ}\text{C}$) такого вуглецю. Даний процес отримав назву графітизації. Між двома

За нижчих температур термічної обробки отримані ВМ характеризуються низьким ступенем кристалічної структури. Їх прийнято класифікувати за двома категоріями: м'які (графітізовані) і тверді (неграфітізовані) вуглеці [29]. У м'яких вуглецях кристаліти розташовані близько один до одного та в одному напрямку. Тому дифузія атомів вуглецю, спричинена нагріванням, призводить до графітизації матеріалу (рис. 1.5, а). На відміну від м'яких вуглеців, кристаліти твердих вуглеців не володіють чіткою взаємною орієнтацією

крайніми різновидами кристалічних форм вуглецю (графітом і аморфним вуглецем) знаходиться ряд ВМ, що володіють різним ступенем впорядкованості і знайшли широке застосування. Відомо [36], що більшість ВМ отримують термічною обробкою органічної вуглецевмісної сировини за рахунок процесу карбонізації, що здійснюється в інертному середовищі. Властивості отриманого штучного продукту визначаються рядом факторів, до яких належать природа вуглецевмісної сировини, її агрегатний стан під час карбонізації (газ, рідина, тверда речовина), умови карбонізації і т.д. [37].

Під час карбонізації відбувається термічне розкладання (піроліз) вуглецевої сировини, в результаті якого видаляються леткі компоненти і гетероатоми. При збільшенні температури ініціюються реакції конденсації, відбувається локалізація графітових фрагментів і формування графітоподібних мікрокристалітів – об'єднання ароматичних чи “графенових” шарів. Розміри графенових шарів та їх кількість, які ще називають областями когерентного розсіювання вздовж і перпендикулярно базисній площині, і відносне орієнтування кристалітів один відносно одного визначаються природою вуглецевмісної сировини та умовами її карбонізації. У свою чергу, розмір та орієнтація кристалітів визначають текстуру матеріалу і його електропровідність [38].

Певні види вуглецевої сировини, зокрема, кам'яновугільний чи нафтовий пек, під час карбонізації знаходяться в рідкому стані, утворюючи мезофазну форму вуглецю. Це дозволяє великим ароматичним молекулам сформувати передграфітову структуру. При подальшій термічній обробці ($> 2500^{\circ}\text{C}$) дані форми вуглецю трансформуються у високоупорядковану графітову структуру.

Якщо вуглецевмісна сировина під час карбонізації залишається в твердому стані, то рухливість кристалітів обмежена. Це призводить до утворення жорсткої аморфної структури, сформованої із невпорядкованих графенових шарів. У процесі подальшої термічної обробки такі матеріали не можуть бути графітізовані. Вуглецевмісною сировиною для

неграфітизованих ВМ є біомаса (горіхове лущиння, кісточки фруктів, деревина і т.д.), неплавке вугілля і більшість термореактивних полімерів [39]. Втрата летких компонентів при збереженні жорсткої структури під час карбонізації неграфітизованих форм вуглецю зумовлює виникнення високопористої структури; при цьому стадія активації відсутня.

Розвинена питома поверхня вуглецю, яка робить його привабливим для використання як електродного матеріалу в ЛДС чи ЛЙБ, є однією з важливих його характеристик [40]. Процеси, що зумовлюють розвиток пористої структури ВМ, отримали назву активаційних, відповідно отримані таким способом ВМ називаються активованими. Зокрема, деревне вугілля володіє низькою пористістю, тоді як його структура представлена елементарними кристалітами, що розділені значною кількістю щілиноподібних пор. Проте дані пори заблоковані і заповнені залишками вуглецю (смолою). Під час активаційних процесів відбувається розкриття закритих пор та розвиток пористої структури ВМ. Змінюючи вид вуглецевмісної сировини та умови її активації (температуру, атмосферу, час), можна контролювати загальну пористість матеріалу, розподіл пор за розмірами (РПР) і природу внутрішнього простору.

Технологічний процес активації матеріалів можна поділити на два види: термічну та хімічну активації [28].

Термічна чи фізична активація являє собою контрольовану газифікацію ВМ, що здійснюється за температур 700-1100°C в атмосфері відповідних окиснюючих газів [38]. Під час газифікації окиснювальна атмосфера значно підвищує питому поверхню та об'єм пор матеріалу внаслідок вигорання вуглецю і видалення летких компонентів. У даному випадку найбільш важливим фактором, який визначає якість активованого матеріалу, є ступінь його вигорання, що контролюється температурою і часом активації. Досягнення високого ступеня активації призводить до зменшення міцності вуглецю, зниження густини та збільшення пористості отриманого ВМ.

Хімічну активацію, як правило, проводять за більш низьких температур в присутності дегідратуючих агентів (фосфорна кислота, хлорид цинку, гідроксид калію і т.д.). Даний процес вимагає подальшого відмивання для видалення неорганічних домішок і залишкових реагентів з органічної сировини. Слід зазначити, що саме завдяки хімічній активації при використанні гідроксиду калію були отримані матеріали, що володіють досить розвиненою питомою поверхнею ($2500 \text{ м}^2/\text{г}$) [41].

Текстура ВМ, тобто значення питомої поверхні, форма пор, РПР, а також гідрофобно-гідрофільні властивості є тими факторами, якими визначаються макрокінетичні електрохімічні параметри вуглецевих електродів та їх корозійна поведінка. Параметри пористої структури різних ВМ сильно відрізняються (табл. 1.2) [34]. Компактні ВМ, до яких належать пірографіт і скловуглець, характеризуються низькою величиною пористості. Питома поверхня найщільніших зразків є близькою до геометричної. На противагу цьому, дрібнозернистим графітам, сажі і, насамперед, активованому вугіллю властива надзвичайно висока величина питомої поверхні (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) і розвинена пориста структура, що містить пори радіусом $1 \div 100 \text{ нм}$ [42-45].

Таблиця 1.2

Розподіл пор за розмірами (дані методу ртутної порометрії) [34]

Матеріал	Загальний об'єм пор, %	Розподіл пор за розмірами, %			Максимальний розмір пор, нм
		$7 \cdot (10^2 - 10^3) \text{ нм}$	$10^2 - 7 \cdot 10^2 \text{ нм}$	$10 - 10^2 \text{ нм}$	
Природний графіт	34	27	4	3	$7 \cdot 10^3$
Високощільний графіт	11	3,5	1,5	6	$7 \cdot 10^3$
Просочений графіт	5	—	2,5	2,5	$7 \cdot 10^2$
Скловуглець	0,35	—	—	0,35	$1 \cdot 10^2$

Для опису текстури і морфології полідисперсних матеріалів використовують комплекс експериментальних методів: метод Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [46], капілярної конденсації [42, 43, 46], адсорбції із розчинів [45], зняття кривих заряджання [47], малокутового X-променевого розсіювання (МКХР) [34], електронної мікроскопії [44], ртутної [45] і еталонної [48] порометрії. Для дослідження гідрофобно-гідрофільних властивостей ВМ використовують методи адсорбції парів змочуючих і незмочуючих рідин [45] і рідинної порометрії [49].

Авторами [45] була запропонована найпоширеніша класифікація пор, які містяться у матеріалі, згідно з якою пори поділяються на:

- макропори з ефективним радіусом $r > 25$ нм,
- мезопори ($1 < r < 25$ нм),
- мікропори ($r < 1$ нм).

Пізніше автори [50] запропонували ввести підклас супермікропор з ефективним радіусом до 0,6-0,7 нм. В основі запропонованої класифікації лежать відмінності у перебігу процесів в порі під час адсорбції і капілярної конденсації. Для активованого вугілля найхарактернішим є полімодальний характер РПР.

Важливим питанням є взаємозв'язок між різними класами пор у ВМ, який визначається процесами, що відбуваються при карбонізації вуглецевмісної сировини і подальшої активації ВМ [51]. Під час рідинної чи газової активації видаляється, насамперед, найменш щільний аморфний вуглець. Це зумовлює утворення неоднорідних за розподілом мікропор. Виділяють дві основні причини полідисперсного характеру мікропор [52]. Першою є неоднорідність вихідної органічної вуглецевмісної сировини, другою – неоднорідність процесу активації, пов'язана з градієнтом температури за глибиною зерна чи концентрації окиснювача. Значний об'єм мікропор отримується вже при малих ступенях обгару. Подальша активація зумовлює вигорання окремих кристалітів, приводячи до розвитку мікро- та

супермікропористості; паралельно відбувається формування мезо- і макропор.

Як наслідок, пориста структура активованого вугілля являтиме собою розвинену систему пор, в якій мезопори відгалужуються від макропор, а мікропори – від мезопор. Частка мікропор, які відкриваються на поверхні зерен вугілля, порівняно з тими, що входять у мезо- і макропори, незначна, оскільки визначається відношенням поверхонь мезо- і макропор у зерні. Тому мезо- і макропори відіграють роль транспортних каналів у процесах адсорбції.

Для оптимізації роботи пористих електродних матеріалів в джерелах струму важливе значення має не тільки їх структура, але й гідрофобно-гідрофільні властивості ВМ. Результати, наведені в роботах [44, 51, 53], свідчать про те, що під час довготривалої парогазової активації за рахунок вигорання вуглецевого скелету відбувається не тільки збільшення об'єму пор всіх класів, а також зміна складу поверхневих оксидів (збільшення вмісту основних і зменшення вмісту кислих оксидів), що приводить до домінування гідрофобних властивостей вуглецю. У вуглецях, що володіють низьким ступенем активації, гідрофобними є тільки макропори і частково мезопори, у вуглецях з високим ступенем активації – макро-, мезо- і частково мікропори.

1.1.3. Механізми інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у вуглецеві матеріали.

Багато видів ВМ було досліджено з метою їх використання як електродів ЛІБ чи ЛДС. Електрохімічні параметри ВМ залежать, в значній мірі, від структури, морфології, орієнтації кристалітів і т.п., які, в свою чергу, визначатимуться умовами їх отримання (температурою, тиском і природою газового середовища).

Розглянемо, як впливає високотемпературна обробка (ВТО) ВМ на їх електрохімічну поведінку. Як видно з рис. 1.6, де показано зв'язок між питомою ємністю і режимами ВТО для твердих і м'яких вуглеців, вказані

різновиди ВМ характеризуються різною здатністю щодо акумуляції йонів літію в залежності від умов ВТО [54].

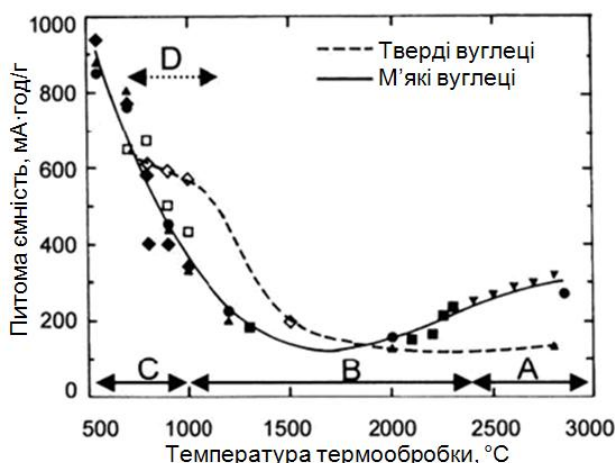


Рис. 1.6. Зв'язок між оборотною питомою ємністю та температурою термічної обробки [54]. Порожні і заповнені символи демонструють дані, отримані для м'яких та твердих вуглеців відповідно.

У роботах [57, 60-63] відзначено, що піддані термообробці за температур нижче 1000°C м'які вуглеці володіють досить високою питомою ємністю в діапазоні 500-1000 мА·год/г (ділянка С на рис. 1.6). Тверді вуглеці, як правило, володіють меншими значеннями питомої ємності, порівняно із ємністю м'яких вуглеців. Не зважаючи на це, вони привертають увагу багатьох дослідників, оскільки деякі різновиди твердих вуглеців, піддані термічній обробці за температур близько 1000°C, володіють високими значеннями питомої ємності в діапазоні 500-700 мА·год/г (ділянка D на рис. 1.6) [64]. Електрохімічні властивості та кінетику процесу інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у ВМ, що належать до цих чотирьох областей, розглянуто нижче.

Електрохімічне впровадження йонів літію в графіт супроводжується формуванням літій-графітових інтеркаляційних сполук (ЛГІС) [55, 56], що являють собою шаруваті сполуки, в яких речовини в молекулярному чи атомному стані – інтеркалати, впроваджені між графітові шари матеріалу-“господаря” [65].

Зокрема, для сильнографітизованих ВМ, отриманих із м'яких вуглеців за високих температур (вище 2400°C), питома ємність знаходиться в межах 300-370 мА·год/г (ділянка А на рис. 1.6) [55, 56]. Зменшення температури ВТО зумовлює спад питомої ємності. Мінімум ємності досягається при 1800-2000°C, після чого вона зростає (ділянка В на рис. 1.6) [57-59].

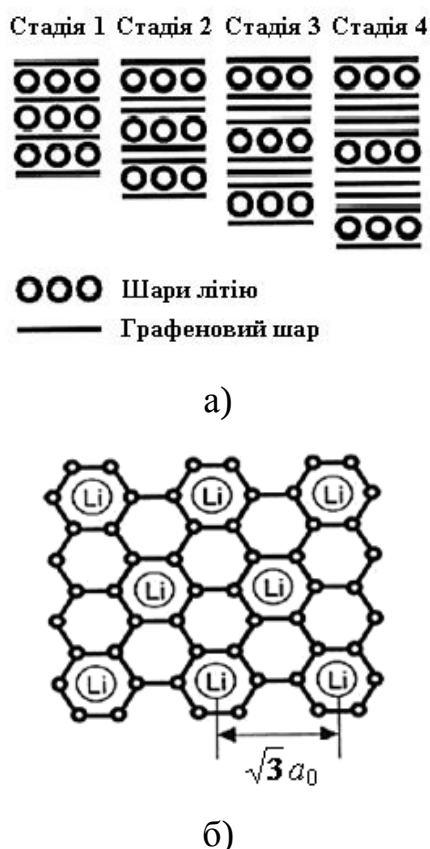


Рис. 1.7. Стадійні структури ЛГІС (а) та структура стадії 1 у площині (б) [66].

Зокрема, структура першої стадії ЛГІС відповідає складу LiC_6 . Про явище формування ЛГІС при інтеркаляції йонів літію в графіт було відомо ще в 1955 році [67].

Як зазначалося вище, літій може інтеркалювати в графіт до утворення сполуки LiC_6 , що обмежує питому ємність графіту до рівня $372 \text{ мА} \cdot \text{год/г}$. Природні та синтетичні графіти, завдяки плоскому і низькому профілю розрядних кривих та високій оборотності електрохімічних процесів, застосовуються як електродні матеріали в комерційно доступних ЛІБ.

Наприклад, електрод, сформований на основі високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ), може розглядатися як покращена модель графітового матеріалу, оскільки електрохімічні процеси можуть протікати як за рахунок інтеркаляції йонів літію в базисну площину або через краї площини, орієнтованої відповідним вирівнюванням робочого електроду. У роботі [9] в одній із перших батарейних систем як анодний матеріал було

Найбільш характерною і важливою властивістю ЛГІС є явище стадіювання, яке полягає в тому, що шари інтеркалату періодично розташовуються в матриці площин графену (рис. 1.7, а). Стадійні структури характеризуються індексом стадіювання n , що вказує кількість графенових площин між сусідніми інтеркаляційними шарами. Інша важлива особливість ЛГІС – це впорядкування інтеркалатів у площині відповідно до сусідньої графенової площини, яке отримало назву “надграткової структури”. Надграткова структура першої стадії ЛГІС, в якій йони літію формують $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ структуру, зображена на рис. 1.7, б [66].

використано саме ВОПГ. Використовуючи занурення ВОПГ в розплавлений літій, досягнуто високого ступеня впровадження літію аж до формування сполуки LiC_2 .

Процеси інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію в графіт вимагають руху йонів літію в напрямку просторово упакованих графенових шарів, тому ймовірність необоротних пошкоджень поверхні зростає. Щоб подолати ці труднощі, було реалізовано ряд спроб з модифікації графітових матеріалів. Найбільш успішними з них було використання графітових волокон та мезовуглецевих мікробус. Зокрема, ВТО мезовуглецевих мікробус (МСМВ 1800, Osaka Gas) за температури 1800°C впливає не тільки на оборотну ємність джерела струму, але й на форму заряд / розрядних кривих (рис. 1.8) [57]. Оскільки м'які вуглеці характеризуються монотонно спадними профілями заряд / розрядних кривих без присутності чітко виражених плато,

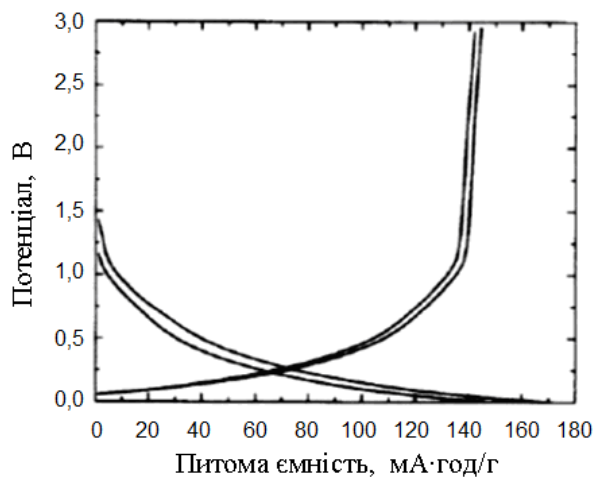


Рис. 1.8. Заряд / розрядні характеристики перших двох циклів для мезовуглецевих мікробус, підданих ВТО при 1800°C [57].

то такі профілі свідчать про випадковий характер інтеркаляції йонів літію між графенові шари без формування будь-яких стадійних сполук [57]. М'які вуглеці в цій області володіють рядом недоліків, до яких, насамперед, належить турбостратне розупорядкування графенових площин і неупорядковане розташування їх кристалітів.

За даними [58] максимальна оборотна ємність добре описується виразом:

$$x_{\max} = g \{ (1 - P) + P x_r \} + (1 - g) x_u, \quad (1.1)$$

де g – частка слабо деформованої частини сполуки, P – ймовірність виявлення турбостратного розупорядкування, x_r – оборотна ємність ненапружених графенових шарів з турбостратним розупорядкуванням

(випадкові повороти чи зсуви), x_u – оборотна ємність високонапруженого неупорядкованого вуглецю.

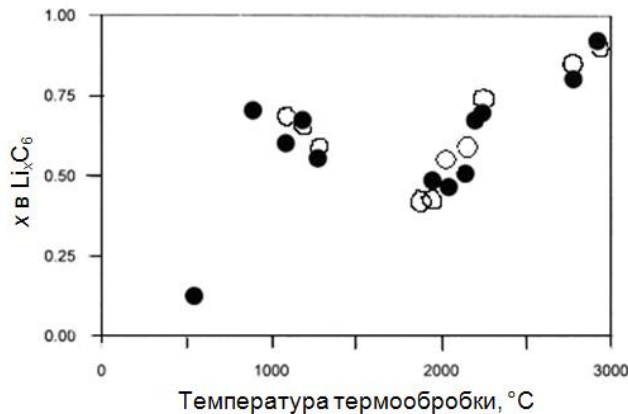


Рис. 1.9. Залежність оборотної ємності м'яких вуглеців від температури термічної обробки: ○ – експериментальні значення, ● – значення, розраховані згідно рівняння (1.4) при $x_r = 0,3$ та $x_u = 0,9$ [58].

Для м'яких вуглеців величина оборотної ємності, розрахована згідно рівняння (1.1), добре узгоджується з експериментальними значеннями за умови $x_r = 0,3$ та $x_u = 0,9$ (рис. 1.9) [58]. У випадку впровадження йонів літію між сусідні паралельні графенові шари, відбувається зсув даних шарів, що викликає перехід від *ABAB* ... до *AAAA* ... розташування міжатомних площин [68]. Таким чином,

графенові шари із турбостратним розупорядкуванням, найбільш ймовірно, не володітимуть можливістю до зсуву з подальшим переходом в *AAAA* ... розташування, що зумовлює меншу ємність ($x_r = 0,3$). З іншої сторони, присутність неупорядкованого вуглецю приводить до зменшення густини, що дає більше простору для накопичення йонів літію. У результаті цього питома ємність розупорядкованого вуглецю є відносно високою ($x_u = 0,9$). При термічній обробці до 2000°C розупорядкованість вуглецю відсутня, а турбостратне розупорядкування за температур вище 2000°C поступово зникає. Таким чином, оборотна ємність виявляє мінімум за температури $\sim 2000^{\circ}\text{C}$. Подібний зв'язок між величиною оборотної ємності та ймовірністю знаходження впорядкованої послідовності стадіювання, позначеної параметром P_1 , було отримано у роботі [59].

У роботах [57, 60-64] зазначалося про те, що існують дві категорії розупорядкованих вуглеців, що володіють значно вищою ємністю, ніж теоретична ємність графіту. Одним із таких видів високоємнісних вуглеців є м'які вуглеці, які піддавалися термообробці за температур нижче 1000°C

(ділянка С на рис. 1.6). Питома ємність даних матеріалів знаходилася в діапазоні 500 , 1000 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ [57, 60], а типовий заряд / розрядний профіль ЛЙБ на їх основі, що відповідає ділянці С, подано на рис. 1.10, а [57]. Аналогічна поведінка була виявлена при дослідженні твердих вуглеців, підданих термічній обробці за температур нижче 727°C (рис.1.10, б) [61].

Заряд / розрядні профілі ЛЙБ на основі м'яких і твердих вуглеців характеризуються значним гістерезисом. Наявність гістерезису зумовлює втрати накопиченої електричної енергії, що розсіюється у вигляді тепла у процесі заряджання / розряджання джерела струму [60]. Іншим суттєвим недоліком використання даних видів ВМ в ЛЙБ є низька здатність до циклювання – впродовж декількох циклів заряду / розряду оборотна ємність зменшується до половини початкової ємності. Оскільки оборотна ємність ЛЙБ на основі даних матеріалів є значно вищою за теоретичну ємність графіту, то впровадження йонів літію не можна пояснити простим механізмом інтеркаляції / деінтеркаляції, описаним вище для природного і синтетичного графітів.

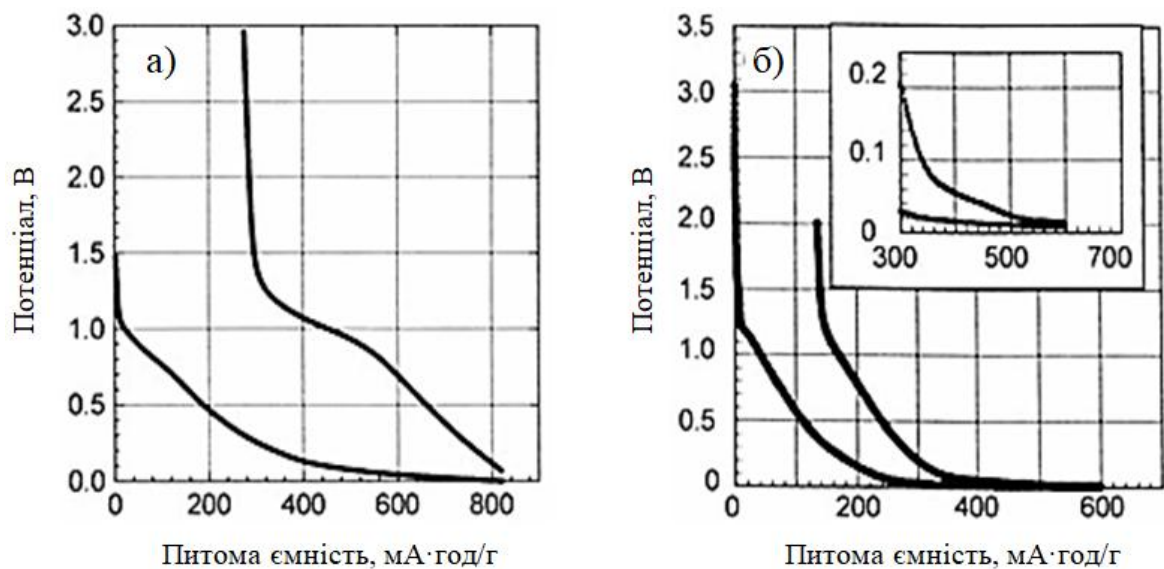
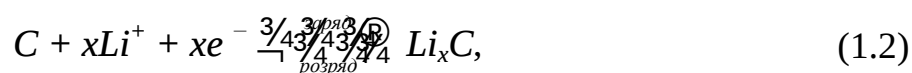


Рис. 1.10. Зарядні / розрядні характеристики вуглеців з області С (а) [57] та D (б) [61].

Для пояснення причин досягнення високої питомої ємності були запропоновані різні моделі. Вони враховують впровадження йонів літію в нанорозмірні порожнини [62], формування йонних комплексів, таких як

нафталін літію [63], інтеркаляцію літію між графенові шари в міжплощинний простір LiC_2 -структури [69], хімічну реакцію між впорядкованими атомами літію та воднем, розташованим на краях гексагональних фрагментів вуглецю [70]. Незважаючи на запропоновані моделі, механізми накопичення високої ємності потребують подальшого більш ретельного вивчення. Очевидно, механізми, які зумовлюють гістерезис профілів заряд / розрядних напруг, повинні бути аналогічними тим, що застосовуються для пояснення високої оборотної ємності. Наявність гістерезису свідчить про те, що електрохімічна реакція не є звичайною реакцією впровадження йонів літію, описаною рівнянням



а ускладнена процесом, в основі якого лежить ряд послідовних хімічних реакцій, пов'язаних з високими енергіями активації [60, 64].

Іншим типом високоємнісних вуглеців є тверді вуглеці, піддані термообробці за температури $\sim 1000^\circ\text{C}$ (ділянка D на рис. 1.6), що володіють питомими ємностями в діапазоні 500 , 700 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ [71]. До цього класу належать ВМ, отримані із фенольних смол, поліфурфурилового спирту, нафтового пеку, а також матеріали на основі сировини рослинного походження. Даний тип твердих вуглеців характеризується двома плато напруг на заряд / розрядних кривих в околі 0,05 В (рис. 1.10, б). Висока ємність пояснюється авторами [71] формуванням Li-кластерів в нанопорах, утворених в твердих вуглецях графеновими шарами розміром $\sim 2,5$ нм, що отримали назву моделі “карткового будинку”. Оскільки неграфітізовані матеріали отримуються при нижчих температурах, що значно зменшує споживання енергії, і володіють вищою заряд / розрядною ємністю принаймні впродовж перших кількох циклів, тому тверді вуглеці є привабливим електродним матеріалом для ЛІБ. Їх недоліками є низька густина ($1,5 - 1,8 \text{ г}/\text{см}^3$), втрата ємності за високих густин струму, висока

гігроскопічність, а також ризик осадження металічного літію під час заряду, що може призвести до короткого замикання елемента та виходу його з ладу.

Для отримання ВМ і подальшого їх використання в ЛІБ також було використано ряд твердих вуглеців на основі сировини рослинного походження (цукровий очерет, кава в зернах, рисове лушпиння, зелений чай, бавовна та ін.) [25]. Серед них цукор є найбільш дослідженим матеріалом, що являє собою вуглецевмісну матрицю-“господар” для йонів літію. У роботі [22] досліджувався вплив температури піролізу та інших експлуатаційних параметрів на енергоефективність даного електродного матеріалу. Експериментально встановлено, що за рахунок оптимізації умов ВТО [71] та обробки матеріалу етиленом [13] необоротна ємність поступово зменшується під час циклювання. При вищих температурах ВТО відбувається закриття мікропор і формування фулереноподібних структур, що призводить до загального зменшення необоротної ємності [71]. Перемелювання інших цукорвмісних ВМ зумовлює формування окислених поверхневих станів і, як наслідок, одержання вищої необоротної ємності [21].

1.2. Темплатні способи отримання вуглецевих матеріалів для електрохімічних конденсаторів

В електрохімічних конденсаторах (ЕК), суперконденсаторах чи йоністорах реалізується принцип заряду /розряду подвійного електричного шару (ПЕШ), який виникає на межі розділу електрод / електроліту [72-76]. Накопичувати заряд на своїй поверхні можуть оксиди металів (RnO_2 , IrO_2), окремі полімери, спінені метали та активовані вуглецеві матеріали (ВМ) [72, 73]. Проте, саме високопористий вуглець використовується у сучасних ЕК як електродний матеріал. Це пов'язано з його великою питомою поверхнею ($\sim 2000 \text{ м}^2/\text{г}$), низькою ціною, хімічною інертністю та нескладною технологією одержання.

Електрохімічні конденсатори або суперконденсатори, порівняно з гальванічними джерелами електричної енергії, характеризуються значно вищою питомою потужністю, меншим внутрішнім опором та є довговічнішими – витримують до мільйона циклів заряджання/розряджання, однак поступаються їм за питомою електричною енергією (рис. 1.11).

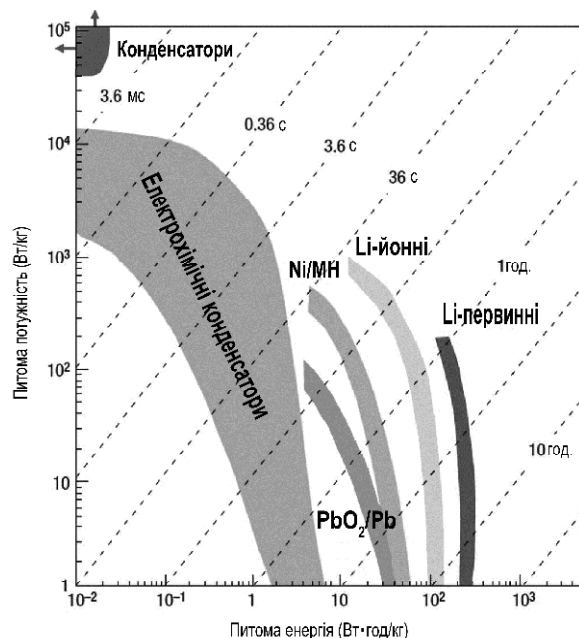


Рис. 1.11. Діаграми взаємозалежності питомої потужності та питомої енергії для різних електрохімічних систем [76].

і наблизитися за цим показником до питомої енергії гальванічних акумуляторів. Зважаючи на невичерпний ресурс ЕК та інші їх експлуатаційні переваги, вони в майбутньому зможуть замінити гальванічні джерела струму в побутовій електроніці, електромобілях, широко застосовуватимуться для зберігання і накопичення електричної енергії, отриманої від альтернативних джерел.

За останнє десятиліття значна кількість публікацій стосується отримання електродних ВМ для суперконденсаторів із сировини природного походження. Для їх отримання використовують деревину, нафтову смолу, горіхову шкарлупу, торф, гранульовану каву, соломку, зерна кукурудзи, листя, тощо [77-87]. Отриманий за рахунок карбонізації природної сировини ВМ характеризується недостатньо високим об'ємом пор і низькою питомою

Енергетична здатність ЕК залежить від структури електродного матеріалу, його морфології (питомої поверхні, об'єму пор і їх розподілу за розмірами), питомої електропровідності і фізико-хімічних властивостей електроліту.

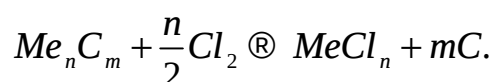
Удосконалюючи структурно-морфологічні характеристики пористого ВМ і створюючи нові електроліти, науковці сподіваються підвищити питомі енергоємні характеристики суперконденсаторів

поверхнею. Для формування в матеріалі розвинутої мережі мікропор діаметром менше 2 нм його поверхня додатково активується шляхом прожарювання за температури 600-1000°C в атмосфері водяної пари чи вуглекислого газу. Для реалізації даного методу потрібне спеціальне технологічне обладнання. Впродовж активації ВМ внаслідок зростання пористості збільшується ступінь його обгорання. Матеріал втрачає 40-70 % своєї маси за весь процес активації.

Матеріал, отриманий із бітумної смоли та активований парою води за високих температур, володіє питомою поверхнею 880 м²/г [88]. Питома ємність конденсатора з 1М NaCl електролітом становить 112 Ф/г.

Як електродні матеріали для ЕК також досліджувалися різні алотропні модифікації вуглецю – наноалмази і багаточарові фулерени (оніони) [89], графен і графіт [90], одно- і багатостінчасті нанотрубки [90, 91]. Проте, порівняно з активованим піролізним вуглецем, вони виявилися менш ефективними.

Для виготовлення суперконденсаторів в останні роки використовують вуглець, який залишається після вилучення атомів металу з його карбїду. Із цією метою карбїдний матеріал прожарюють в атмосфері хлору за високих температур:



Зокрема, ВМ отриманий із SiC-прекурсору, володів об'ємом пор 0,53 см³/г і питомою поверхнею 1050 м²/г [92]. Питома ємність суперконденсаторів із електродами на основі ВМ із карбїдів В₄C, SiC, ZrC, Ti₂AlC і TiC в 1М H₂SO₄ електроліті становила відповідно 147, 153, 160, 175 і 196 Ф/г [93-95].

Як електродні матеріали для суперконденсаторів досліджувались просторово-впорядковані мезопористі ВМ, одержані методом матричного (екзотемплатного) синтезу [96-99]. Суть методу полягає в тому, що мезопори матеріалу-матриці, однорідні за розміром, заповнюють органічною

речовиною, яка при подальшому термолітичному розкладі трансформується у вуглець. Отриманий у такий спосіб ВМ відтворює обернену пористу структуру вихідної матриці. Після хімічного розчинення та вилучення матеріалу-матриці, її пористі форми формують вуглецевий каркас. На місці вилученої речовини утворюється вільний об'єм у вигляді пор та каналів.

Матриці-темплати повинні бути хімічно інертними по відношенню до вуглецевих прекурсорів, жаростійкими, здатними розчинятися при дії хімічних реагентів і вимиватися з об'єму ВМ [100].

Автори [87] вперше синтезували ВМ із використанням жорсткої екзотемплати шляхом просочування силікагелю фенольною смолою при подальшій карбонізації полімеру і видаленні кремнезему. Після даної публікації для отримання просторово-впорядкованих вуглецевих структур як екзотемплати почали використовувати цеоліти [101-103], мезопористі кремнеземи і пористий оксид алюмінію [104-108], мембрани з полістиролу [109]. Вуглецеві структури в зазначених матрицях відтворювали, використовуючи сахарозу [110], фурфуроловий спирт [111-114], акрилонітрил [104, 111], пропілен [101, 102], пірен, вінілацетат [115], ацетонітрил [106, 116, 117].

Автори [118, 119] карбонізацією сахарози в об'ємі мезопористих молекулярних сит МСМ-48 і KIT-6 синтезували зразки найбільш досконало впорядкованих ВМ з питомою поверхнею 1420 і 1550 м²/г та об'ємом пор 0,85 і 1,88 см³/г відповідно. Пори в матеріалах володіли розміром відповідно 2,1 і 3,8 нм. Дані вуглецеві структури досліджувались як адсорбенти для молекулярного Гідрогену.

У роботах [120-122] стверджується, що значного збільшення питомої ємності суперконденсаторів можна досягнути, використанні ВМ із великими каналними порами. Даний морфологічний стан електродного матеріалу досягається заповненням полікарбосиланом об'єму циліндричних мезопор кремнеземної екзотемплати, наступною його термодеструкцією і формуванням карбіду кремнію в об'ємі матриці, вилученням із композиту

кремнеземної фази та екстрагуванням із наночастинок карбіду кремнію атомів Si за рахунок прожарювання SiC в атмосфері хлору при 700°C (рис. 1.12). Питома поверхня волокнистого вуглецю становила 2250-2729 м²/г, а об'єм пор – 1,4-2,0 см³/г. Суперконденсатори із електродами на основі нановолокнистого вуглецю в 1 етил-3метилімідазоліновому тетрафторборатному електроліті мали питому ємність 180 Ф/г [122] і 200 Ф/г в 1М Н₂SO₄ електроліті [120]. Характерно, що 85-90 % ємності даних конденсаторів може розряджатися за густини струму від 0,1 до 20 А/г.

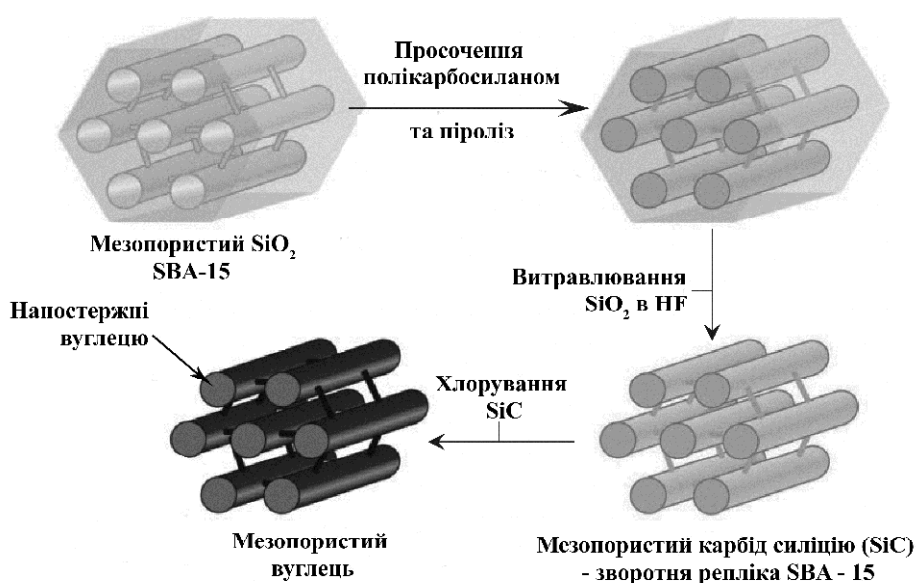


Рис. 1.12. Схема одержання просторово-впорядкованого ВМ з мультимодальними порами [122].

Можливість отримання промислових партій ВМ і виготовлення на їх основі електродів ЕК обмежується високою вартістю екзотемплат і вуглецевих прекурсорів. Більшість дослідників останнім часом сходяться на тому, що найбільш привабливим ВМ для подальшого модифікування його структурно-морфологічних характеристик та використання як електродного матеріалу суперконденсаторів є дешевий піролізний вуглець із невідпорядкованою структурою [94-96, 121, 123, 124]. Ефективне корегування пористості ВМ можна реалізувати методом внутрішнього темплатування (ендотемплатування). Для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів

застосовують наночастинки аморфного чи кристалічного кремнезему [125-128], анодного оксиду алюмінію [129, 130], силікагелю або алюмосилікагелю [131-132].

Автори [133-135] у рідкий вуглецевий прекурсор (суміш фенолфталеїну і резорцину) вмішували наночастинки глобулярного кремнезему. Кремнеземна фаза із карбонізованого матеріалу вимивалася 15 % розчином флуоридної кислоти (рис. 1.12). У роботі [134] як темплату використовували кремнезолі Ludox AS-30 і Ludox AS-40 із розмірами частинок 13 і 24 нм відповідно. Розмір пор у зразках синтезованого ВМ відповідав розміру частинок кремнезему. Зразки вуглецю володіли питомою поверхнею 418 і 425 м²/г та об'ємом пор 0,91 і 1,57 см³/г.

Оригінальний спосіб темплатування ВМ запропонували автори [136-138]. Вони проводили сополімеризацію / співконденсацію вуглецевого прекурсору із тетраетоксисиланом Si(OC₂H₅)₄ або тетраметоксисиланом Si(OCH₃)₄ (рис. 1.13).

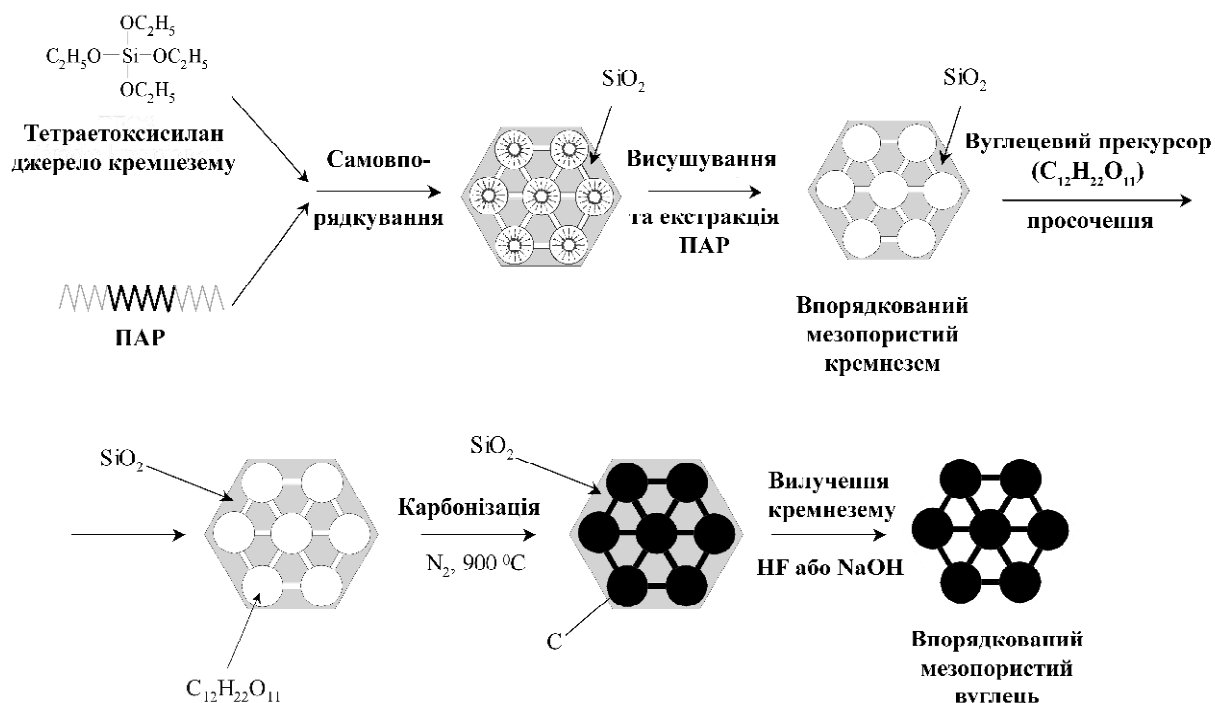


Рис. 1.13. Схема синтезу впорядкованого мезопористого вуглецю [144].

Для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів також застосовують поверхнево-активні речовини або триблок-сopolімери, зокрема, Pluronic або

Lutrol [139-144]. Таке темплатування у публікаціях називають “м’яким”. На початковому етапі нагрівання полімерного композиту “м’який” темплатний компонент деградує і вилучається, що призводить до формування просторово-впорядкованого мезопористого вуглецю на стадії карбонізації полімеру. Під час синтезу ВМ даним методом застосовують в основному триблок-сополімер: поліетиленоксид-поліпропіленоксид-поліетиленоксид із загальною формулою $(\text{PEO})_m\text{-(PPG)}_n\text{-(PEO)}_m$. Для Pluronic F 127 $m = 106$, $n = 70$; для Pluronic F 123 $m = 20$, $n = 70$; для Pluronic F 108 $m = 132$, $n = 50$. У склад полімерного композиту для прискореного дегідрування і карбонізації триблок-сополімеру вводять КОН або H_2SO_4 .

Наприклад, основний вуглецевий прекурсор утворюється в результаті поліконденсації фенолу, активованого формальдегідом (молярне співвідношення 1:1) [144-145].

Карбонізація полімерного композиту, в якому темплатою є триблок-сополімер Pluronic F 127, а кислота – активатором, забезпечує формування ВМ із порами розміром 8 нм. При застосуванні лужного активатора пори в матеріалі мають розмір 4 нм [145].

Автори [146] для одержання мікрomezопористого ВМ використали спосіб “м’якого” темплатування полімеру, отриманого з формальдегіду і флороглуценолу. Карбонізацію полімеру проводили за температури 900°C . Потім вуглець просочували розчином КОН і прожарювали за температури 700°C (рис. 1.14). Синтезований ВМ із бімодальною пористістю володів питомою поверхнею $2199\text{ м}^2/\text{г}$. Мікропори у матеріалі займали об’єм $0,96\text{ см}^3/\text{г}$ при загальному об’ємі пор $1,20\text{ см}^3/\text{г}$. Суперконденсатори з електродами на основі мультимодальних ВМ, отриманих методом “м’якого” темплатування, у КОН і H_2SO_4 електроліті володіють питомою ємністю $180\text{--}225\text{ Ф/г}$ ($25\text{--}31\text{ мкФ/см}^2$).

При отриманні високопористих ВМ функції активуючого агенту та ендотемплати можуть виконувати сполуки КОН, K_2CO_3 , K_2SO_4 , CaCl_2 , ZnCl_2 , H_3PO_4 [147-152].

ВМ із об'ємом пор $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ та питомою поверхнею $2700 \text{ м}^2/\text{г}$ автори [152] отримали внаслідок карбонізації деревини за участю ZnCl_2 . Використовуючи активатори KOH , ZnCl_2 та $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ на основі крохмалю були синтезовані ВМ для електродів ЕК [153].

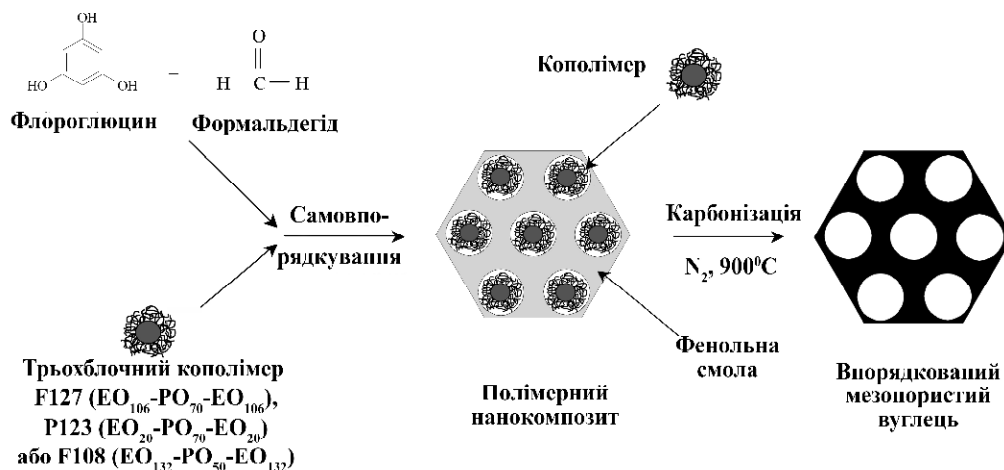


Рис. 1.14. Схема синтезу ВМ методом “м’якого” темплатування вуглецевого прекурсору [144].

У роботі [154] сформульовано уявлення про вплив домішкових атомів (гетероатомів) на сорбційні, електровідновлювальні і каталітичні властивості пористих ВМ. Такий вплив пов’язаний із характером їх участі в π -супряженні з графеновими площинами С-матриці, що призводить до зміни роботи виходу електрона із вуглецевої матриці, енергетичного стану турбостратної структури мікрокристалітів, ширини забороненої зони. Зокрема, включення атомів N у графітоподібну структуру звужує ширину забороненої зони вуглецю, що забезпечує більшу рухливість електронів (зарядів) в С-матриці і зменшує роботу виходу електронів, наприклад, на межі розділу вуглець-рідка фаза [155]. Аналогічний вплив на фізико-хімічні властивості ВМ можуть чинити гетероатоми O, P, S і B [156].

Нітрогеновмісні пористі ВМ для ЕК отримані в роботі [157] прямим піролізом динатрієвої магнієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти. Допований ВМ, одержаний за температури піролізу 700°C , володів питомою поверхнею $1258 \text{ м}^2/\text{г}$ і містив Нітроген у кількості 5,43 ат. %. Питома ємність

ЕК з електродом на основі нітрогенвмісного ВМ становила 281 Ф/г в 6М КОН електроліті. Це значення ємності включає ємність ПЕШ і псевдоємність, що виникає внаслідок окисно-відновних реакцій (редокс-реакцій) на межі розділу фаз.

У роботі [158] були синтезовані просторово-впорядковані борвмісні ВМ для електродів ЕК. Карбонізацію сахарози в присутності борної кислоти проводили в об'ємі екзотемплат ММС типу SBA-15. Питома поверхня допованого ВМ становила 870 м²/г, а об'єм пор – 1,2 см³/г. Отриманий матеріал містив 1,0-1,5 мас. % Бору. Суперконденсатори з електродами на основі борвмісного ВМ володіли питомою ємністю 320 Ф/г у 1М Н₂SO₄ електроліті. Ємність даних конденсаторів зумовлювалася не лише ємністю ПЕШ, але й міжфазною ємністю (псевдоємністю), яка пов'язана з реакційною активністю поверхневих функціональних груп. Міжфазна ємність таких матеріалів становить 0,18 і 0,36 Ф/г відповідно для мезо- і мікропористих зразків.

Фосфорвмісний вуглець, одержаний термолітичним розкладом сахарози в присутності фосфатної кислоти має високу катіонообмінну ємність (до 5,9 ммоль/г) [158]. Його загальний об'єм пор становить 0,80 см³/г, а об'єм мікропор – 0,50 см³/г. Даний матеріал є ефективним сорбентом для вилучення йонів важких металів з водних розчинів.

Автори [159] отримали вуглецевий фосфорвмісний електродний матеріал піролізом стирендівінілбензену за участю активатора Н₃РO₄. Не зважаючи на помірну питому поверхню матеріалу (434 м²/г), питома ємність конденсатора висока і становила 210 Ф/г.

1.3. Електродні матеріали літєвих джерел струму на основі кремнію і кремнійвмісних сполук

На сьогодні ЛДС широко застосовуються як вторинні джерела живлення для портативних електронних пристроїв. Порівняно з

традиційними водними перезаряджуваними гальванічними пристроями (нікель-метал-гідридними чи нікель-кадмієвими), ЛДС володіють більшими значеннями робочої напруги, густини енергії, меншим саморозрядом і є надійнішими в експлуатації [160]. Проте, подальший прогрес, який пов'язаний із розширенням застосування портативних електроприладів в аерокосмічній і воєнній техніці, побуті, розвитком електромобілебудування, ставить вимогу щодо створення джерел струму з високими енергетичними параметрами.

Відомо [161], що загальну ємність $C_{заг}$ (мА·год/г) ЛДС можна розрахувати через ємності катоду C_K та аноду C_A згідно формули:

$$C_{заг} = \frac{1}{1/C_A + 1/C_K + 1/Q_M} = \frac{C_A C_K Q_M}{C_A Q_M + C_K Q_M + C_A C_K}, \quad (1.3)$$

де C_K і C_A – теоретичні питомі ємності катодного і анодного матеріалів відповідно, $1/Q_M$ – питома маса інших компонентів елемента (корпусу, струмовідводів, електроліту, сепаратора та ін.), виражена в г/(мА·год). Параметр $1/Q_M$ буде змінюватися при зміні геометрії і розмірів елемента. Формула (1.2) може враховувати чинники, які призводять до відхилення від теоретичного значення питомої ємності, зокрема, утворення поверхневого твердотілого шару (ПТШ) в матеріалі аноду. Наприклад, для вуглецю C_A становить 372 мА·год/г, а для LiCoO_2 C_K становить 135 мА·год/г. Для ЛДС марки Sony 18650G8 (2550 мА/г, 46 г), величина Q_M , розрахована згідно формули (1.2), рівна 130,4 мА·год/г.

Таким чином, при застосуванні нових катодних систем, до яких можна віднести $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [162], $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ [163], дефектні Li-Mn-O шпінелі [164], олівіни [165, 166], можна отримати значення питомих ємностей в діапазоні 160 ÷ 200 мА·год/г. Це відповідає підвищенню загальної ємності елементів на 9-18 %, що є недостатнім для задоволення всіх вимог, які ставляться перед ЛДС. Пошук придатних катодних матеріалів із високою питомою ємністю є складною задачею. Тому вищих характеристик ЛДС

можна досягти за рахунок нових анодних матеріалів, які володіють більшими значеннями ємності, ніж ємність ВМ чи графітів.

Вказана проблема створила передумови до пошуку нових анодних матеріалів, що володіють ємністю порядку 1000 , 1200 мА·год/г [167]. Серед неорганічних матеріалів, які можуть бути перспективними для виготовлення анодів ЛДС є кремній і кремнійвмісні сполуки. В останні десятиліття до даних речовин з боку дослідників привернута особлива увага [161, 168].

1.3.1. Електродні матеріали на основі кремнію.

Перші експериментальні роботи, пов'язані із дослідженням анодів на основі хімічних елементів, які здатні формувати сплави з літієм, стосуються початку 1960 рр. У роботі [169] було встановлено, що за кімнатної температури літій може електрохімічно утворювати сплави з рядом металів (Au, Ag, Pt, Al, Zn, Mg, Sn, Pb і Cd). Проте, процес формування сплавів зумовлює повний розпаду електроду і втрату електричного контакту. Авторами [170] вказувалося на формування сплавів Li-Si в елементах, які працюють за температур 400 , 500°C. Автори [171] зазначали, що утворення сплавів у кремнієвих анодах зумовлює формування сполук $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ та $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Згідно [170-172] у бінарній системі Li-Si кожен атом кремнію може акумулювати 4,4 атоми літію. Це, у свою чергу, зумовлює утворення сплаву $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, теоретична питома ємність якого є найвищою серед усіх сполук (4200 мА·год/г). Завдяки високій питомій ємності та тій обставині, що кремній є другим найбільш поширеним елементом на Землі, значна увага дослідників була привернута до його використання як аноду ЛДС. Проте, авторами [173-175] зазначалося, що оборотність процесу формування сплавів літію з кремнієм за кімнатних температур є невисокою. Зокрема, у роботі [176] встановлено, що впродовж першого циклу заряду / розряду питома зарядна ємність становила 3260 мА·год/г, а розрядна – 1170 мА·год/г, що відповідало кулонівській ефективності $\sim 35\%$. При подальшому циклюванні спостерігалось швидке падіння ємності – після

5 циклу величина оборотної ємності не перевищувала 500 мА·год/г. Процес впровадження йонів літію в кремній супроводжується формуванням неперервного ряду сплавів, в яких відбувається поступове зростання об'єму кристалічної ґратки кремнію. Для сплаву складу $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ у перерахунку на один атом кремнію об'єм комірки більш ніж у 4 рази перевищує об'єм для вихідної структури. Іншими словами відбувається 400 % об'ємне розширення ґратки кремнію. Вказаний результат зумовлює розтріскування і руйнування електродного матеріалу. В об'ємі аноду відбувається втрата електричного контакту між частинками активного матеріалу і, як результат, різкий спад ємності.

Щоб зменшити об'ємні зміни і забезпечити краще збереження ємності та збільшення кількості зарядних / розрядних циклів кремнієвих анодів, було запропоновано ряд способів для подолання вказаної проблеми.

Одним із таких підходів є трансформація структури чистих кремнієвих анодів, в основі якої лежить зменшення розмірів частинок кремнію і, як наслідок, зменшення їх об'ємного розширення. Проте, за результатами подальших досліджень перехід до мікрометричних розмірів частинок кремнію не приніс значних успіхів у підвищенні ємнісних параметрів електродів на основі кремнію.

Іншим способом, який дозволяє підвищити питомі енергетичні характеристики кремнієвих анодів, є покращення електричного контакту між частинками кремнію за рахунок введення струмопровідних добавок в мікрокристалічні кремнієві аноди, зокрема, графіту і / або нанорозмірної вуглецевої сажі [177]. Збільшення вмісту струмопровідної добавки значно підвищує кількість зарядних / розрядних циклів та необоротну ємність кремнієвих анодів внаслідок покращеного електричного контакту між частинками, що також перешкоджає агломерації частинок кремнію при формуванні електродів. Буферна дія м'яких частинок струмопровідної добавки перешкоджає також значним змінам об'єму кремнієвих частинок та послаблює механічні напруження всередині аноду.

Таким чином, не можливо повністю усунути значні зміни об'єму, проте ступінь його змін можна ефективно зменшити при застосуванні матеріалів, які містять у своїй структурі впорядковані пори. У данному випадку впорядкована система пор буде діяти як буферний шар, який перешкоджатиме змінам об'єму чи зводитиме їх до мінімуму. До таких матеріалів, насамперед, можна віднести 3D пористі матеріали [178-182], мезопористі нанодротини [183-187], і кремнієві нанотрубки [188, 189] (рис. 1.15).

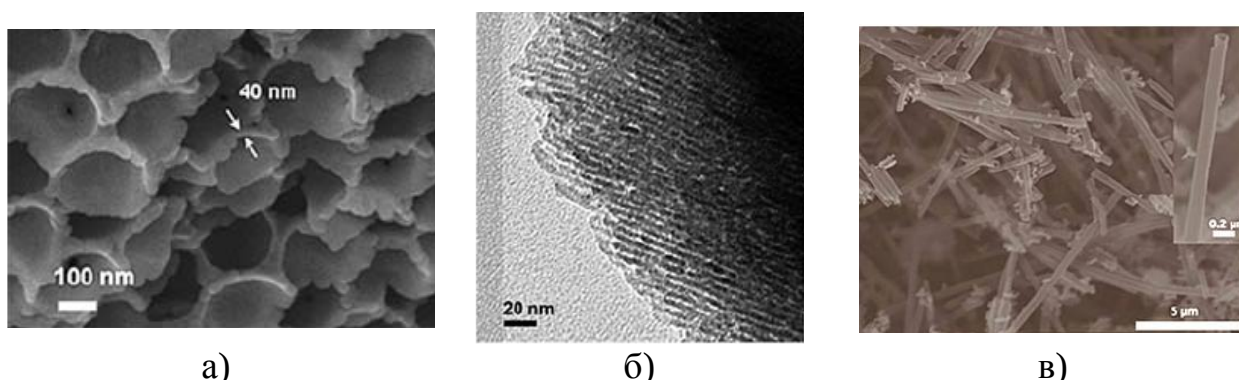


Рис. 1.15. Зображення 3D пористих Si-частинок [182] (а), нанодротин Si-C [183] (б) та кремнієвих нанотрубок [188] (в).

Використання таких матеріалів дало можливість досягти значення питомої ємності при першому розряді, що перевищує 2500 мА·год/г при збереженні кулонівської ефективності на рівні 85 % при подальшому циклюванні, що значно перевищує ці значення для непористих кремнієвих частинок.

1.3.2. Композиційні аноди типу кремній / пасивна матриця.

Інша технологія, яка застосовується для подолання об'ємних змін частинок кремнію впродовж процесів інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію, полягає у створенні композиційних структур, які сформовані з неактивної матриці-“господаря”, в яку дисперговано частинки кремнію. Неактивна матриця, яка міститься в аноді, діє як амортизатор та накопичує об'ємні зміни в активному матеріалі, перешкоджаючи розтріскуванню аноду. Активна матриця повинна також володіти високою механічною міцністю і, в

ідеалі, високою електронною провідністю, щоб забезпечити реакції перенесення заряду. Для вказаної мети було використано ряд металічних сполук, таких як TiN [190], TiB₂ [191], SiC [192] і TiC [193]. Такі аноди володіли стабільною оборотною ємністю 300 , 400 мА·год/г при циклюванні в діапазоні напруг від 0,05 до 1,2 В впродовж 15 циклів. Отримані значення були меншими порівняно до їх теоретичного значення, яке становило 700 , 900 мА·год/г. Щоб підвищити електрохімічні параметри Si-TiN або Si-TiB₂ композиційних анодів, була використана технологія покриття частинок вуглецем [194,195]. Вуглецеве покриття, яке виконує роль еластичної зв'язуючої сітки, підвищує циклічні характеристики внаслідок збільшення електронної провідності та механічної цілісності. Крім цього, інкапсуляція кремнію у структуру композиційного матеріалу призводить до кращого накопичення об'ємних змін. У випадку використання як анодів Si-M-C композитів, початкове значення оборотної ємності становило 800 мА·год/г при циклюванні у діапазоні напруг 0,05 , 1,5 В, а після 35 циклу значення оборотної ємності досягало 90 % ємності другого циклу (600 мА·год/г) [195].

Поряд з карбідами і нітридами металів досліджувалися також оксиди металів TiO₂ і ZrO₂, які наносилися на частинки кремнію золь-гель методом [196]. Для вказаних матеріалів величина оборотної ємності становила відповідно 800 і 900 мА·год/г впродовж 16 циклів.

Також було запропоновано використовувати як аноди ЛДС сполуки кремнію з високопровідними компонентами, наприклад Ni [197], Fe [198] і Cu [173]. Теоретичне значення ємності для NiSi становить 1360 мА·год/г за умови, що весь кремній прореагує з літієм, утворюючи сполуку Li_{4,4}Si. Авторами було з'ясовано, що після першого заряду / розряду частинки Ni і Fe знаходяться в атомарному стані і діють як буферна матриця, що перешкоджає об'ємним змінам частинок кремнію. Хоча обидва аноди володіють близьким значенням вихідної оборотної ємності (1180 мА·год/г), анод на основі NiSi характеризувався кращим збереженням ємності, ніж анод на основі FeSi [198].

Ba-Fe-Si-аноди, порівняно із чистими кремнієвими анодами, володіють кращими циклічними параметрами. Це обумовлено наявністю в матеріалі FeSi_2 і BaSi_2 сплавів, що виконують функцію неактивної буферної матриці, яка компенсує об'ємні зміни в частинках кремнію. Після 15 циклів оборотна ємність Ba-Fe-Si анодів становила менше 400 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$. Додавання графіту дало можливість підвищити значення оборотної ємності до 420 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ після 15 циклів. Таке збільшення ємності анодного матеріалу пов'язано з тим, що графіт запобігає агрегації частинок кремнієвої фази.

У роботі [199] автори досліджували композит Ni-Si/C, одержаний методом дугового плавлення з подальшим високоенергетичним механічним перемішуванням. У залежності від масового співвідношення між сплавом Si/Ni і графітом C, питома оборотна ємність досліджуваних матеріалів становила 780 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ (Si/Ni : C = 7 : 3) після 40 циклів, 785 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ (Si/Ni : C = 6 : 4) після 50 циклів, 725 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ (Si/Ni : C = 5 : 5) після 50 циклів і 680 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ (Si : C = 5 : 5) після 50 циклів. Автори пов'язують високі значення оборотної ємності із кращим нагромадженням об'ємних змін внаслідок наявності у матеріалі фаз NiSi, NiSi_2 і розупорядкованих графітових шарів. У роботі [200] для підвищення циклічних характеристик Ni-Si/C анодів було запропоновано проводити покриття частинок сплаву вуглецем.

Сполуки типу C-B-Si-N також досліджувалися як неактивні матриці для анодів ЛДС [201]. Питома оборотна ємність даної сполуки становила 500 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ при циклюванні незначними густинами струмів ($0,01 \text{ mA}/\text{cm}^2$), а кулонівська ефективність досягала 73 %.

Отже, застосування як анодів частинок кремнію, покритих неактивною матрицею, зумовлює зменшення оборотної ємності. При заміні частини неактивної матриці активною, наприклад, графітом чи піролітичним вуглецем, спостерігається зростання оборотної ємності анодного матеріалу і кулонівської ефективності.

1.3.3. Композиційні аноди типу кремній / активна матриця.

Дану групу анодних матеріалів для ЛДС можна умовно поділити на два типи залежно від природи активної матриці. До першого типу належать матеріали, в яких як активна матриця використовується метал, а до другого – вуглець.

Оскільки магній і срібло за кімнатної температури можуть оборотно взаємодіяти з йонами літію і формувати сплави, то постало питання, чи можна використовувати сплави даних металів із кремнієм як аноди ЛДС. Щоб дати відповідь на дане питання, у роботі [202] були досліджені сплави типу Mg_2Si . Під час заряду / розряду при струмі 10 мА/г в діапазоні напруг 0,0 , 1,5 В зарядна ємність становила 1370 мА·год/г, а розрядна – 1074 мА·год/г. Зарядна ємність була еквівалентна впровадженню 3,9 атомів літію на одну атомну одиницю Mg_2Si . Після 10 зарядних/розрядних циклів зарядна ємність швидко зменшувалася і становила 100 мА·год/г.

SiAg-сполуки, отримані перемелюванням порошків Si і Ag впродовж 2, 15 і 50 год, також досліджувалися як аноди ЛДС [203]. За результатами X-променевого дифракційного аналізу було встановлено, що частинки кремнію є нанорозмірними, тоді як СЕМ-дослідження показали однорідний розподіл срібла і кремнію в об'ємі аноду. Проте механічне розтріскування електроду внаслідок значних об'ємних змін при циклюванні зумовлює погіршення циклічних параметрів ЛДС. Автори [204] досліджували SiAg аноди, одержані методом хімічного відновлення частинок срібла на кремнії. X-променевий енергодисперсійний аналіз показав, що поверхня частинок кремнію повністю була покрита сріблом. Покращені характеристики даних анодів впродовж 100 циклів автори пов'язували із формуванням плівки ПТШ, формування якої не було увиявлено на поверхні частинок чистого кремнію. Припускалося, що дана плівка підтримує контакт між частинками кремнію під час впровадження йонів літію, забезпечуючи при цьому цілісність аноду.

Оборотна інтеркаляція йонів літію можлива також в металічне олово. З огляду на це, ряд Si-Sn сплавів досліджувалися як аноди ЛДС. Серед

протестованих матеріалів можна виділити аморфні плівки складу $\text{a-Si}_{0,66}\text{Sn}_{0,34}$, які характеризуються високою електропровідністю. Під час циклювання початкова зарядна ємність даних анодів становила $2000 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$, а розрядна – $\sim 1900 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ [205]. За своїм виглядом зарядні / розрядні криві були монотонно спадними і не містили жодного плато. Не було виявлено жодних змін також на залежностях диференціальної ємності. Такий результат поєднанні з попереднім свідчить про фазову стабільність матеріалу впродовж циклювання. Для з'ясування механізмів протікання струмоутворюючих реакцій автори використали метод *in situ* X-променевої дифрактометрії під час циклювання аноду. Згідно отриманих результатів плівка залишалась завжди аморфною, формуючи сполуку $\text{a-Li}_{4,4}\text{Si}_{0,66}\text{Sn}_{0,34}$ на кінцевій стадії заряду.

Із метою покращення електричного контакту між кремнієвим матеріалом і струмовідводом авторами [206] була запропонована багатошарова структура, в якій частинки кремнію знаходилися в середині, над ними шар інтерметаліду, а зверху синтетичний графіт. Одержаний таким способом матеріал містив $30 \div 70 \text{ мас. \%}$ кремнію. Як інтерметаліди застосовувалися також NiSi_2 , Mg_2Si і CoSi_2 . Середній шар перешкоджав значним об'ємним змінам, тоді як зовнішній шар забезпечував електронну провідність. Запропонована оригінальна конфігурація матеріалу дозволила підвищити значення оботротної ємності до 80% впродовж 300 зарядних / розрядних циклів.

Були також зроблені спроби капсулювати кремній в метал (Al, Zn, Sn), який відіграє роль активної матриці і містив меншу частку інших неактивних металів (Ni, Ti, Cu, B, Co, Sb) [207-209]. Щоб поєднати дані метали з кремнієм проводилося їх сплавляння і подальше подрібнення. Одержані порошки містили рівномірно розподілені в активній металевій матриці та інтерметалідній сполуці частинки кремнію, наприклад, Ni_3Sn_2 , Cu_5Zn_8 , Cu_6Sn_5 та ін. За даними гальваностатичних досліджень, вказані аноди володіли значенням оборотної ємності $1100, 1700 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ впродовж

30 циклів. Сплав Si-Sn-Ni продемонстрував достатньо високе значення оборотної ємності – для ЛДС з анодом на основі даного сплаву і з LiCoO_2 катодом її значення становило 75 % на 100 циклі [207]. Таку поведінку системи автори пов'язують із мінімізацією об'ємних змін внаслідок дисперсного стану частинок кремнію у складній матриці.

Значно більша увага на даний час приділена науковцями на дослідженні як аноду ЛДС матеріалам типу Si / активна матриця, де в ролі активної матриці застосовується вуглець в різних його різновидах.

Перші роботи по дослідженню композитів Si/C як анодів ЛДС датуються початком 1990 рр. Зокрема, у роботі [210] композиційний матеріал Si/C отримувався термічним піролізом кремній- і вуглецевмісних полімерів (поліфенілсесквісилоксану і поліметилфенілсилоксану) в діапазоні температур 900 , 1300°C. Обидва матеріали були аморфними, їх оборотна ємність становила 550 мА·год/г, а необоротна – близько 300 мА·год/г. При проведенні піролізу за температур вище 1300°C аноди володіли низькою оборотною ємністю (менше 200 мА·год/г) і значною необоротною ємністю, що пов'язано із повним вилученням кисню при одночасному формуванні карбіду кремнію.

Для отримання анодів необхідного складу, при якому досягається максимальне значення питомої ємності, були запропоновані наступні підходи:

- використання суміші смол та силанів [211-213];
- осадження силану чи наночастинок кремнію на вуглецеві частинки [214-217];
- застосування механо-хімічні [218-222] та золь-гель [223, 224] технологій.

Останнім часом увага дослідників зосереджена на дослідженні композиційних Si/C анодів, отриманих на основі вуглецевих наночастинок у вигляді нанопорожнин, нанодротів, наносфер чи інших форм (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Значення розрядної ємності композиційних Si/C анодів

Матеріал	Густина струму	Питома розрядна ємність, $\text{mA} \cdot \text{год} / \text{г}$	Посилання
C-Si нанодротини типу “ядро-оболонка”	0,2C 1C	2000 (30 циклів) 800 (100 циклів)	[225]
Гніздоподібні кремнієві наносфери	0,1C 0,2C 0,5C	3628 3291 3092 2000 (48 циклів)	[226]
Кремній, покритий вуглецем	0,075C	1000 (50 циклів)	[227]
Матеріал Si / графен	0,025C	2158 1168 (30 циклів)	[228]
Композит кремнієва наночастинка-графеновий папір	0,25C	2200 (50 циклів) 1500 (200 циклів)	[229]
Графіт / Si (15%)	0,1C	512 (10 циклів)	[230]
Трубки типу Si-в-C	0,05C	4200 (9 % Si) 3800 (33 % Si) 2100 (46 % Si)	[231]

У роботі [232] запропоновано методику отримання кремнієвих анодів з пористим вуглецем, які володіють структурою типу перехрещеної сітки, всередині якої містяться частинки кремнію (рис. 1.16).

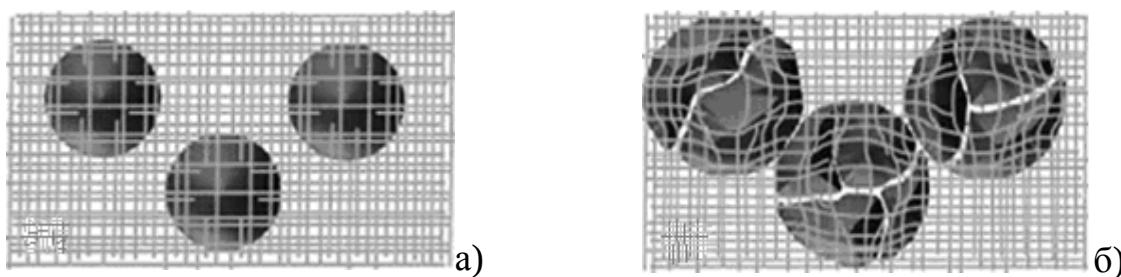


Рис. 1.16. Структура аноду у вигляді перехрещеної вуглецевої сітки із частинками кремнію в середині неї до (а) і після (б) впровадження йонів літію [232].

Такі аноди отримувалися методом карбонізації пористих Si-PVdF (полівініліденфторид) прекурсорів, які осаджувалися на струмовідвід. Зарядна ємність аноду за густини струму 0,05C становила 1792 $\text{mA} \cdot \text{год} / \text{г}$ (81,3 % початкової ємності) після 123 циклів. За густини струму 0,1C зарядна

ємність після 142 циклів вже становила 1337 мА·год/г (60,9 %), а при 0,2C після 112 циклів – 1403 мА·год/г (68,8%). Значення необоротної ємності під час першого циклу заряду / розряду за густин струму 0,05C, 0,1C і 0,2C становило 34,6; 31,6; і 32,8 % відповідно. Кулонівська ефективність на другому циклі збільшувалася до 95 %, а після 5 циклів досягала 99,9 %. Авторами також проводилося тестування анодів і за вищих значень густин струмів. Зокрема, впродовж 11 циклів при 1,5C значення ємності становило 1379 мА·год/г за умови, що до цього аноди заряджалися впродовж 66 циклів при нижчих струмах. Така поведінка анодів вказує на їх здатність послаблювати об'ємні зміни у частинках кремнію при інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію.

Оригінальний підхід щодо формування Si/C-аноду було використано у роботі [233]. Автори отримали композиційний матеріал із фрактальною будовою, в якій ієрархічна структура сформована з розгалужених коротких ланцюжків сажі, що покриті кремнієм шляхом хімічного осадження з газової фази (рис. 1.17). Розвинена пориста структура аноду забезпечувала простір для стійкого об'ємного розширення при формуванні сплаву Li-Si. Дослідження матеріалу проводилося в гудзикових ЛДС. Значення оборотної ємності елемента становило 1950 мА·год/г за густини струму C/20. Розрахована питома ємність наночастинок кремнію становила 3670 мА·год/г, а кулонівська ефективність – 100 %. За густин струмів 1C і 8C оборотна ємність становила відповідно 1590 і 870 мА·год/г.

Слід зауважити, що подальші дослідження дизайну нових композиційних матеріалів для анодів ЛДС на основі кремнію з покращеними електрохімічними характеристиками є, без сумніву, необхідними. Ефективним матеріалом для виготовлення анодів ЛДС може стати пористий кремній з жорсткою зовнішньою оболонкою, який володітиме високою оборотною ємністю і стабільними характеристиками. Використання методу формування великомасштабного ієрархічного висхідного ансамблю дозволить отримати ідеальну Si-C структуру, що містить жорсткі і міцні сфери

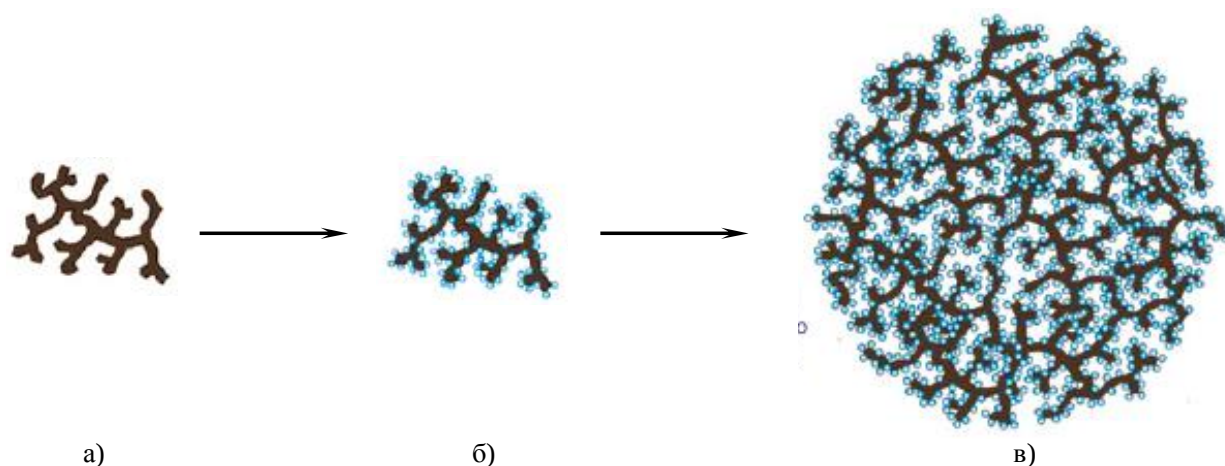


Рис. 1.17. Схема одержання композиційного Si/C матеріалу, що володіє фрактальною структурою:

а) відпалені частинки сажі у формі дендритів; б) ансамбль наночастинок кремнію на поверхні відпаленої сажі; в) ансамбль частинок сажі, покритих кремнієм, в жорстких сферичних гранулах [233].

з нерегулярними каналами для впровадження чи екстракції йонів літію. Якщо анодний матеріал із такою структурою буде сформований, то проблема значних об'ємних змін частинок кремнію при циклюванні буде розв'язана.

1.3.4. Електродні матеріали на основі оксиду кремнію.

Електродним матеріалам на основі оксиду кремнію, порівняно з електродами на основі кремнію, приділена дещо меншу увага зі сторони дослідників як за рахунок досягнення менших значень заряд / розрядної ємності, так і дещо гіршої здатності до циклювання. Зокрема, у роботі [234] автори досліджували поведінку оксид кремнієвих анодів з різним вмістом кисню (SiO , $\text{SiO}_{0,8}$, $\text{SiO}_{1,1}$). Серед протестованих зразків анод з найбільшою оборотною ємністю ($1600 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$) володів анод на основі оксиду кремнію, що містив найменшу кількість кисню ($\text{SiO}_{0,8}$), проте здатність до збереження ємності залишалася поганою. На відміну від даного зразка, анод із більшим вмістом кисню ($\text{SiO}_{1,1}$) володів оборотною ємністю $800 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$ після 25 циклів. При зменшенні розмірів частинок $\text{SiO}_{1,1}$ від 50 до 30 нм здатність до збереження ємності покращувалася. Незважаючи на високі показники ємності і непогану циклічну поведінку необоротна ємність вказаних анодів

на першому циклі досягала 50 %, що є небажаним для практичного застосування в ЛІБ. За даними пружного розсіювання нейтронів [235] причиною високої необоротної ємності є формування оксиду Li_2O .

Для зменшення необоротної ємності SiO_x анодів у роботі [236] впровадження йонів літію в електрод проводили наступним чином. Електрод виготовлявся шляхом нанесення порошкового SiO на нікелеву рельєфну підкладку, а потім занурювався в Li -органічний комплексний електроліт, отриманий розчиненням 0,55 моль/л нафталіну і металічного літію, поміщених в пористу поліетиленову плівку, в розчиннику на основі бутилметилефіру. У процесі занурення нафталін діяв як каталізатор для процесу впровадження літію в SiO_x . Коли електрод, сформований таким способом, знаходився в електроліті впродовж 72 год, його рівноважним потенціал зменшувався і остаточно становив 0,21 В відносно літієвого електроду порівняння. Його розрядна ємність становила 670 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ і була вищою за ємність електроду на основі чистого SiO_x , а необоротна ємність зменшувалася. Потенціал екстракції йонів літію такого аноду відносно літієвого електроду також вдалося підвищити.

Грунтуючись на перевагах електрохімічних характеристик анодних матеріалів на основі сполук типу літій-оксинітриди перехідних металів [237], у роботі [238] досліджували електрохімічну поведінку літій-кремнієвого оксинітридного композиту, отриманого високо енергетичним перемелюванням порошків SiO_2 і Li_3N . Для даного композиту оборотна ємність становила 600 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$, а стабільна кількість заряд / розрядних циклів більше 100. Проте, при циклюванні електроду в діапазоні напруг 0,0 , 3,0 В 75 % ємності отримувалося при напругах, більших 1,5 В, яка не може бути використана в практичних цілях.

Із метою підвищення питомих енергетичних характеристик кремнієвих анодів ЛІБ у роботі [239] досліджувався нанокompозит Si / SiO , синтезований золь-гель методом у поєднанні з наступним процесом термічної обробки. Наночастинки кремнію покривалися SiO , в результаті

чого формувався наноструктурований композит типу “ядро-оболонка”. Даний композит продемонстрував кращу оборотність у процесах впровадження / екстракції йонів літію (початкова ємність становила 827,3 мА·год/г, після 20 циклів її значення зменшилося до 538,9 мА·год/г, що становить 65 % від початкового значення) та вищу кулонівську ефективність (75 % проти 70 %) у порівнянні з первинними наночастинками кремнію. Така ситуація виникає внаслідок того, що SiO оболонка обгортає наночастинки кремнію і подавлює процеси агрегації наночастинок під час циклювання. Як результат, вказаний нанокompозит виявив краще збереження ємності, ніж вихідний матеріал, що вказує на перспективу при його використанні в якості наноанодного матеріалу в ЛІБ.

У роботі [240] для виготовлення анодів ЛІБ на основі оксиду кремнію було використано технологію співосадження метали (Fe, Ni, Ti) і SiO на мідний струмовідвід. Масове співвідношення металу в кожному електроді становило 25 %. Для підвищення ступеня цикльованості електродів на метал-доповані аноди осаджувався Li. Було встановлено, що додавання металів підвищує початкові розрядну ємність і кулонівську ефективність та зменшує зарядну ємність (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Початкова зарядна-розрядна ємність метал-SiO анодів

Анод	Зарядна ємність, мА·год/г	Розрядна ємність, мА·год/г	Кулонівська ефективність, %
SiO	2520	1260	50,0
SiO + Fe	1560	1335	85,6
SiO + Ti	1503	1270	84,5
SiO + Ni	1850	1556	84,1

Крім цього, показано, що при додаванні літію кулонівська ефективність анодів наближається до 100 %. Рентгенівський фотоелектронний аналіз показав, що аноди володіють різною хімічною структурою, яка відрізняється від структури недопованих SiO анодів. У допованих металами оксидах SiO металеві сполуки не формуються, а валентність Si змінюється від 0 до 4⁺ і

назад до 0 під час першого заряду і розряду. Доповані метали, у свою чергу, діють як передавачі електронів, допомагаючи дифузії йонів літію в електроді і покращуючи електричні властивості матеріалів.

Про високі питомі енергетичні параметри анодів ЛІБ повідомлялося у роботі [241], де досліджувався композит монооксид кремнію (SiO)-вуглець. Для його отримання чистий порошок монооксиду кремнію перемелювався в атмосфері аргону у вібраторному млині протягом 12 год. Полівініловий спирт розчинявся в дистильованій воді, до розчину додавався перемелений порошок, а потім суміш піддавалася випаровуванню з одночасним перемішуванням для одержання твердої суміші. Затверділий прекурсор нагрівався до 900°C в атмосфері аргону, швидкість нагрівання становила 3°C/хв. Після піролізу при 900°C впродовж 2 год пічка охолоджувалася до кімнатної температури автоматично. Кінцевий продукт, композиційний матеріал SiO-C, перемелювався і просіювався. Електрохімічні дослідження в діапазоні напруг 0 , 2,2 В при струмах розряду 1 С показали, що ємності першого заряду і розряду матеріалу становлять приблизно 1050 і 800 мА·год/г відповідно, а кулонівська ефективність першого циклу становить 76 %, що є більшим ніж для чистого SiO. Зростання початкової ефективності найбільш ймовірно пов'язана з: 1) диспропорціонуванням (самовідновлення-самоокислення) SiO в нанокристали Si і аморфний оксид кремнію, який зменшує роль кисню під час першої необоротної реакції; 2) впливом піролізного вуглецю, який є подібним до впливу для піролізного Si з вуглецем. Реакція диспропорціонування чистого SiO в Si і SiO₂ у процесі піролізу підтверджується даними рентгенівської дифрактометрії і ²⁹Si ЯМР. Циклічні характеристики даного матеріалу показують хороше збереження оборотної ємності на рівні 710 мА·год/г більше 100 циклів без жодного обмеження за потенціалом і ємністю. Ці покращені циклічні характеристики пов'язуються із стабільною мікроструктурою, покращеним електричним контактом завдяки наявності піролізного вуглецю та аморфним фазовим перетворенням активного матеріалу під час циклювання.

Модифікація частинок SiO графітом у процесі високо енергетичного механічного перемелювання проводилася також у роботі [242]. Під час першого циклу вдалося досягти достатньо високих значень зарядної (1556 мА·год/г) і розрядної (693 мА·год/г) ємностей. Значення оборотної ємності після 30 циклів становило 688 мА·год/г, а кулонівська ефективність досягала 99 %.

Про вплив додавання вуглецю на питомі енергетичні характеристики кремній вмісних анодів ЛЙБ йшлося у роботі [243], де проводилося порівняльне дослідження 4-ох видів анодних матеріалів з різним вмістом кремнію та вуглецю (табл. 1.5).

Із даних таблиці слідує, що показник збереження ємності є найбільшим для електродів із малим вмістом кремнію. Низький вміст кремнію в електроді зменшує деформаційні напружки, що виникають внаслідок об'ємних змін під час впровадження / екстракції йонів літію. У свою чергу, наявність вуглецю зумовлює високу провідність анодного матеріалу та її незмінність у процесі циклювання.

Таблиця 1.5

Ємнісні характеристики кремній вмісних анодних матеріалів

Анод	С ₁ розряд	С ₁ заряд	С ₁ необ	С ₅₀ розряд	Збереження ємності, %
	мА·год/г				
Si : SiO : C = 3:1:4	1839	933	906	480	34
Si : SiO : C = 2:2:4	986	523	463	750	52
SiO : C = 1 : 1	1556	693	863	610	70
SiO : C = 1 : 1 (вуглецеве покриття)	1346	606	740	580	83

Крім використання графіту чи сажі в анодних матеріалах ЛЙБ запропоновано також використовувати вуглецеві нанотрубки [244] чи графен [245].

Зокрема, при використанні вуглецевих нанотрубок у комбінації з SiO ємність першого заряду і розряду становили 1171 і 789 мА·год/г відповідно

[246]. Оборотна ємність даного композиту після 80 циклів перевищувала $500 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$, а збереження ємності – 63 %. Кулонівська ефективність композиту зростала від 67 до 99 % впродовж перших 3 циклів і залишалася практично незмінної при подальшому циклюванні. На противагу даному композиту, для електроду на основі чистого SiO перша зарядна і розрядна ємності були вищими і становили 1807 і $1216 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$ відповідно. Проте, після 25 циклів втрати оборотної ємності перевищували 70 %, а циклічні параметри погіршувалися. Автори пов'язують таку електрохімічну поведінку композиційного матеріалу з наступними причинами. По-перше, однорідний розподіл нанорозмірних частинок кремнію сприяє стабільності електроду, а гнучкі вуглецеві нанотрубки виконують роль хорошого провідника електронів. По-друге, дисперговані вуглецеві нанотрубки ефективно діють в якості буферної матриці і значно послаблюють об'ємні зміни в кремнії, що виникають при циклюванні.

Достатньо високих показників питомої ємності вдалося досягти авторам [247] при використанні композиту SiO / графен. Його розрядна ємність на першому циклі становила $2285 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$, а кулонівська ефективність – 60 %. Високу необоротну ємність на першому циклі автори пов'язують з формуванням ПТШ та взаємодією йонів літію із кисень-вмісними функціональними групами. Показано також, що розрядна ємність композиту після 100 циклу становить $890 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$, що є значно вищим, ніж для чистого графену ($383 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$) та наночастинок SiO, для яких до 20 циклів спостерігалася швидке падіння ємності. Крім цього, авторами проводилося тестування композиту при різних струмах розряду. Зокрема, комірка спочатку циклювалася при 100 mA/г впродовж 20 циклів, при цьому оборотна ємність становила близько $1049 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$. При вищих густинах струму 200, 400 і 800 mA/г композит SiO / графен володів питомою оборотною ємністю 890, 701 і $441 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$ відповідно (на кожному із етапів проводилося 10 заряд / розрядних циклів). Коли після 50 циклів густина струму знову становила 100 mA/г оборотна ємність встановлювалася на рівні

910 мА·год/г. На думку авторів, висока оборотність і циклічна стабільність композиту SiO / графен пов'язана із наступними причинами. Висока механічна гнучкість графену може легко нагромаджувати значні об'ємні зміни, що виникають під час заряду / розряду, і запобігати агрегації наночастинок SiO. Крім цього, використання ультрадисперсних (50 , 300 нм) однорідно розподілених у графеновій матриці наночастинок SiO також зменшує об'ємні зміни. Вони також перешкоджають переугрупованню графенових шарів, що призводить до зменшення їх активної поверхні. І насамкінець, графен діє як трьохрозмірна провідна матриця для наночастинок SiO, що зменшує внутрішній опір ЛІБ і сприяє перенесенню електронів у процесах впровадження / екстракції йонів літію.

У даному розділі розглянуто основні сфери застосування ВМ, з'ясовано переваги, які обумовлюють їх широке застосування як електродів в літійових джерелах струму, сформульовано основні передумови щодо використання в даних пристроях пористих вуглеців, отриманих із сировини рослинного походження. Розглянуто механізми інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у ВМ, що володіють структурою графіту (сильно впорядковані вуглеці із високим ступенем кристалічності) і належать до класу м'яких і твердих вуглеців, для яких характерна турбостратна структура і невпорядковане розташування кристалітів. З'ясовано причин, які зумовлюють відмінності у значеннях накопиченої оборотної і необоротної ємностей. Зроблено висновок про необхідність більш детальнішого вивчення процесів впровадження йонів літію у ВМ, отримані із сировини рослинного походження, дослідження впливу умов їх отримання та подальшої модифікації на структурно-морфологічні та електропровідні параметри, а, відповідно, і на кінетику процесу електрохімічного впровадження йонів літію та питомі енергетичні параметри ЛДС, сформованих на їх основі.

Розглянуто також основні методи синтезу електродних ВМ для симетричних електрохімічних конденсаторів. Особлива увага приділена методам екзо- та ендотемплатного синтезу ВМ. На основі аналізу

літературних даних зроблено висновок про необхідність пошуку дисперсій наноструктурованих неорганічних або металорганічних сполук для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів, які забезпечать мікрокристалітам графітоподібний стан та спорідненість їх поверхні до електролітів, а також спростять та здешевлять технологічний процес отримання ВМ, що володіють передбачуваними електрофізичними і структурно-морфологічними характеристиками.

Проаналізовано сучасні тенденції використання кремнієвих та кремній-вмісних матеріалів, що застосовуються як електроди ЛДС. Вказано причини, які не дають можливості ефективно застосовувати їх для промислового виробництва ЛДС і наведено основні шляхи для їх усунення. Наведено основні експлуатаційні параметри ЛДС на основі сполук кремнію і встановлено їх взаємозв'язок із технологією одержання, структурою і способами подальшої модифікації електродного матеріалу. На основі аналізу даних, запропоновано більш детальну увагу звернути на застосування в якості електродів ЛДС сполук на основі оксиду (SiO) і діоксиду (SiO_2) кремнію в їх поєднанні з вуглецем (графітом, ацетиленовою сажею, графеном і т.п.), які можуть стати альтернативною кремнієвим електродним матеріалам.

Література до розділу

1-247.

РОЗДІЛ 2

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТУРБОСТРАТНОГО ВУГЛЕЦЮ ЯК ЕЛЕКТРОДНОГО МАТЕРІАЛУ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

До основних способів отримання пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) належить ВТО (до 2000°C) вуглецевмісних речовин або вуглецевих прекурсорів в інертній атмосфері. Даний процес отримав назву карбонізації [36]. Фізико-хімічні реакції, які зумовлюють отримання ПВМ, будуть протікати по різному залежно від виду прекурсору (газоподібний, рідкий чи твердий). Під час карбонізації відбувається термічне розкладання (піроліз) вуглецевмісної сировини, який супроводжується видаленням гетероатомів і летких компонентів. У роботі [36] запропоновано схему процесу карбонізації твердофазних вуглецевих прекурсорів (деревина, горіхове лушпиння і т.д.) (рис. 2.1), на якій зображено основні компоненти, видалені в результаті піролізу, і зміни, що відбуваються із залишковою речовиною.

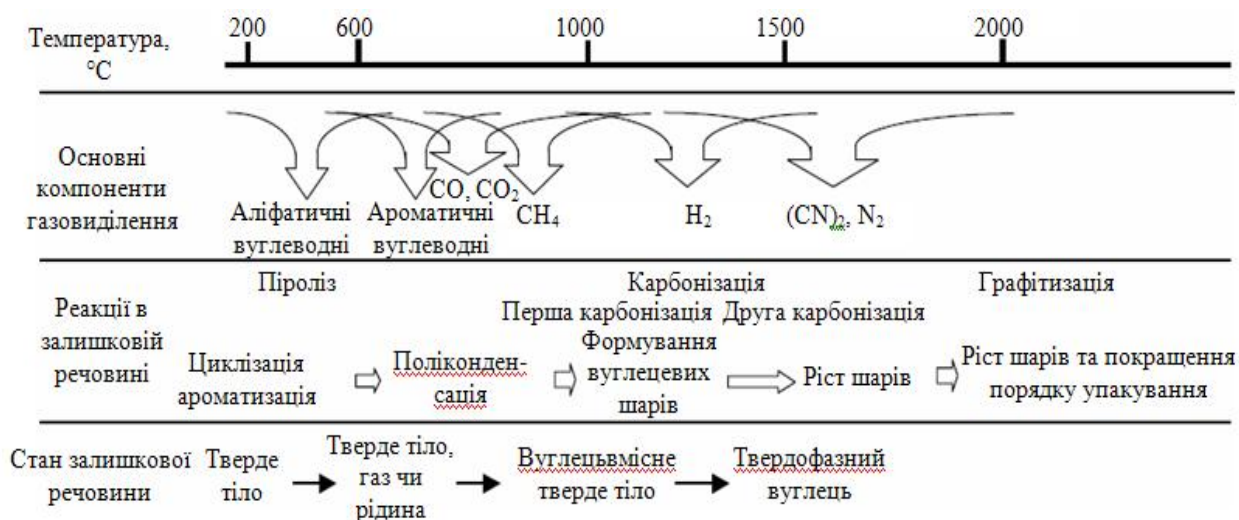


Рис. 2.1. Процес карбонізації твердофазних прекурсорів [36].

На початковій стадії піролізу прекурсорів спочатку видаляються газоподібні аліфатичні, а пізніше ароматичні молекули з низькою молекулярною масою внаслідок того, що С – С зв'язки є слабшими за С – Н

зв'язки. Одночасно із видаленням цих вуглеводнів відбуваються процеси циклізації та ароматизації, а пізніше – поліконденсація ароматичних молекул. За температури близько 600°C вилучаються переважно чужорідні атоми (водень і кисень) у вигляді сполук CO , CO_2 і CH_4 . Залежно від вихідного прекурсору залишкова речовина на цій стадії перебуває в рідкому чи твердому стані. За температури вище 800°C внаслідок поліконденсації ароматичних молекул водень є основним газом, який видаляється при піролізі. Залишкову речовину у твердому стані, карбонізовану вище 800°C , часто називають ВМ, в якому все ще міститься водень і невелика кількість чужорідних атомів (O, N і S). Для їх вилучення необхідно здійснювати теплову обробку матеріалу до температури 2000°C . Піроліз прекурсорів та карбонізація продуктів піролізу часто накладаються один на одного. Процеси карбонізації можна розділити на дві стадії:

- перша карбонізація пов'язана із видаленням вуглеводнів у вигляді газів;
- друга карбонізація – з видаленням легких газів.

Очевидно, що перебіг процесів піролізу та карбонізації, а також вибір температурного діапазону для отримання ПВМ в значній мірі залежить від виду вихідного прекурсору і умов теплової обробки (температури, швидкості нагрівання, тиску), оскільки саме дані параметри визначатимуть пористу структуру, морфологію і стан поверхні отриманого продукту.

На сьогодні найпоширенішими класами вихідної сировини для одержання ПВМ є синтетичні полімери і речовини природного походження. Карбонізація і активація синтетичних полімерів здійснює шкідливий вплив на довкілля. Тому, з огляду на дешевизну та екологічну безпеку для виробництва якісного ПВМ доцільно використовувати органічну сировину природного походження: бамбук, кавові зерна, відходи бавовни, цукровий очерет, шкаралупу кокосових горіхів, лущиння рису, арахісу, сої, кісточки фруктових дерев, кам'яне вугілля і смоли, які характеризуються високим вмістом вуглецю і володіють природною мікро- і мезопористістю [21, 22, 24].

2.1. Вплив температури карбонізації вихідної сировини на текстурні властивості турбостратного вуглецю

Вихідною сировиною для карбонізації були подрібнені механічно кісточки абрикосу, які поміщалися в автоклав із дистильованою водою. Автоклав поміщали у пічку, де впродовж 1 год за сталої температури одержували вихідний ПВМ. Гідротермальну карбонізацію вихідної сировини проводили в діапазоні температур $t = 650 - 1100^{\circ}\text{C}$ з кроком 100°C за тиску водяної пари $(6 - 8) \cdot 10^5$ Па (згідно [40] використання водяної пари значно збільшує частку виходу летких компонентів вихідної сировини на стадії карбонізації). Схема установки для отримання ПВМ і режими гідротермальної карбонізації вихідної сировини детально описані в [248]. Отриманий після процесу карбонізації матеріал піддавався двічі механічному перемелюванню.

Для з'ясування впливу температури карбонізації вихідної сировини на структуру ПВМ, отриманих з неї, застосовували методи X-променевої дифрактометрії і малокутового X-променевого розсіювання (МКХР) [249].

Дифракційні криві ПВМ записували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в Cu K_{α} -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (002) монокристалу пірографіту, який встановлювався на дифрагованому пучку. Дифрактограми вимірювали в діапазоні кутів дифракції $2\theta = 5 - 125^{\circ}$ у режимі неперервного сканування детектора (частота дискретизації вихідного сигналу становила 1 c^{-1} , швидкість переміщення детектора – $1,75 \text{ об/хв}$).

Вимірювання спектрів малокутового розсіювання X-променів здійснювалось також на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-K_{α} -випромінюванні, яке монохроматизоване відбиванням від площини (200) монокристалу LiF в режимі проходження пучка X-променів випромінювання через зразок. Для обмеження паразитного розсіювання від вхідних щілин та монокристалу-монохроматора та зменшення інтенсивності фонового розсіювання

використовували коліматори первинного і розсіяного променів. Застосування колімаційної системи дає можливість проводити вимірювання МКХР-спектрів, починаючи з $s = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$ ($s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ – хвильовий вектор, де θ – половина кута розсіяння). Перед детектором розташовували щілину 0,1 мм, що відповідало просторовому розділенню детектора $\Delta(2q)_d = 0,02^\circ$. Реєстрація розсіяного випромінювання здійснювалась у режимі сканування (крок сканування становив $0,05^\circ$, час експозиції $\tau = 125 \text{ с}$). На розсіяне випромінювання в діапазоні найменших кутів розсіяння накладається первинний пучок, послаблений поглинанням в зразку. Щоб усунути вплив первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували рівняння:

$$I^*(2q) = I_{\text{exp}}(2q) - T \times I_0(2q),$$

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

$T = \frac{I_{\text{exp}}(0)}{I_0(0)}$ – коефіцієнт трансмісії, який задає частку інтенсивності

первинного пучка, що пройшов через зразок при нульовому положенні детектора. На висоту приймальної щілини детектора вносились колімаційна поправка у криві інтенсивності розсіяння.

Як слідує із результатів досліджень, дифрактограми зразків, отриманих за різних температур карбонізації, суттєво відрізняються (гострі піки при $2\theta \approx 44,5^\circ$ та $2\theta \approx 51,9^\circ$ зумовлені дифракцією від матеріалу тримача зразка) (рис. 2.2). Отримані дифрактограми характерні для сильно розорієнтованих вуглеців.

Для зразка, отриманого при 600°C , в діапазоні кутів розсіяння $5\text{--}35^\circ$ спостерігається широкий асиметричний максимум, який можна розглядати як суперпозицію максимумів розсіяння від ряду аморфних фаз із різним хімічним складом.

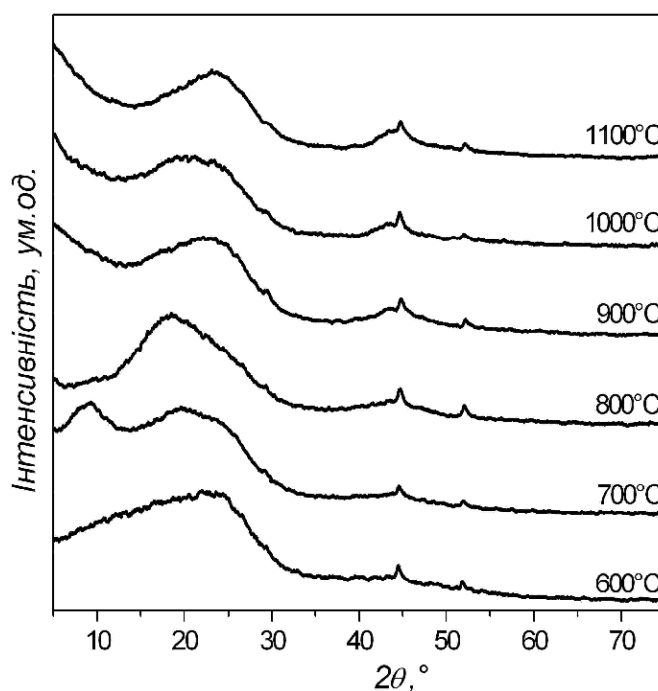


Рис. 2.2. Дифрактограми ПБМ, отриманих за різних температур карбонізації.

Термообробка вихідної сировини при 700°C зумовлює зміни дифракційної картини отриманого зразка. В околі $2\theta \approx 9^\circ$ з'являється інтенсивний дифузний максимум від аморфної фази, який вказує про початок хімічних перетворень в зразку. Згідно схеми на рис. 2.1 це обумовлено, найбільш ймовірно, завершенням процесів циклізації і ароматизації та початком поліконденсації ароматичних молекул.

На дифрактограмі зразка, отриманого при 800°C, даний максимум відсутній, що вказує на розпад залишкових аморфних фаз. Основний максимум є асиметричним, що проявляється в присутності напливу зі сторони більших кутів розсіювання. Очевидно, даному зразку властивий мікронеоднорідний ближній порядок. Цей порядок зумовлений формуванням незначної кількості графітоподібних кластерів розміром 2-3 нм, які розподілені в менш упорядкованій вуглецевій фазі. У роботах [250, 251] також вказувалося на формування нанокристалічних кластерів графіту при зростанні температури карбонізації, що призводить до збільшення ступеня графітизації ПБМ. На дифрактограмах матеріалів, досліджуваних в даних роботах, спостерігався відносно широкий пік в діапазоні кутів 20-26°, який

автори пов'язують із наявністю в зразках невеликих за розмірами доменів ($\sim 3\text{-}4\text{ нм}$), що володіють паралельним і когерентним упорядкуванням графенових шарів. При збільшенні температури карбонізації відбувається зсув піку в сторону більших кутів дифракції, що свідчить про зменшення міжплощинної відстані внаслідок появи графітоподібних доменів. На зростання ступеня графітизації ПВМ при збільшенні розмірів кластерів графіту в ньому вказувалося в роботі [252], де було досліджено вплив температури карбонізації на питому електропровідність ПВМ методами мікрокомбінаційного розсіяння світла та імпедансної спектроскопії, про що буде йти мова далі.

Дифрактограми зразків, отриманих за температур $900\text{-}1100^\circ\text{C}$, що відповідає ділянці завершення процесу поліконденсації і початковій стадії формування вуглецевих шарів чи першої карбонізації, є подібними, проте значно відрізняються від попередніх. Для даних матеріалів спостерігається суттєве збільшення інтенсивності в діапазоні найменших кутів розсіяння $2\theta \approx 5\text{-}12^\circ$, що зумовлено появою інтенсивного малокутового розсіяння, зумовленого формуванням мікропористої структури матеріалу.

Отже, можна стверджувати, що розвинута пориста структура даних зразків формується у процесі термообробки вихідної сировини за підвищених температур.

Оскільки ПВМ характеризуються сильно розупорядкованою структурою, то більш детальну інформацію щодо їх будови можна отримати, використовуючи дані МКХР. Криві інтенсивності розсіяння $I(s)$ досліджуваних матеріалів, в які введена колімаційна поправка на висоту приймальної щілини детектора (переходу від щілинної до точкової колімації), зображені на рис. 2.3.

Подані спектри мають форму монотонно спадних у всьому кутовому діапазоні вимірювання кривих. Такий характер залежностей вказує на хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей (пор) та відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні. На основі закону Гін'є проводилась

екстраполяція кривих інтенсивності до $s = 0$, згідно з яким в діапазоні найменших кутів розсіювання справджується рівність:

$$\ln\{I(s)\} = \ln\{I(0)\} - \frac{1}{3}R_g^2 s^2, \quad (2.1)$$

де R_g – радіус інерції розсіювальних частинок, $I(0)$ – інтенсивність розсіювання при $s = 0$. Щоб оцінити параметри R_g та $I(0)$, застосовували програмний пакет GNOM (Інститут кристалографії РАН, Москва).

Для точкової колімаційної системи при $s \rightarrow \infty$ відповідно до закону Порода інтенсивність розсіювання пропорційна s^{-4} , тобто $\lim_{s \rightarrow \infty} \{s^4 I(s)\} = K_p$. Константа Порода K_p пропорційна повній площі поверхні пор. Щоб визначити величину K_p , необхідно перебудувати криві інтенсивності розсіювання в координатах $s^4 I(s) = f(s^4)$ (рис. 2.4). Як видно з даного рисунка, в діапазоні значень хвильового вектора ($s_0, s_{\max}$) величина $s^4 I(s)$ не змінюється або осцилює навколо значення параметра K_p , що вказує на виконання закону Порода.

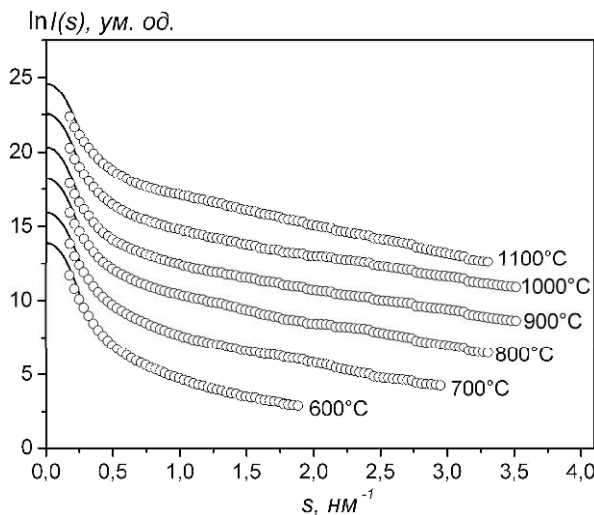


Рис. 2.3. Спектри МКХР в координатах $\ln\{I(s)\} = f(s)$ (точки – експеримент, суцільна крива – розрахунок за допомогою програми GNOM; зміщення кривих по осі ординат + 4 ум. од.)

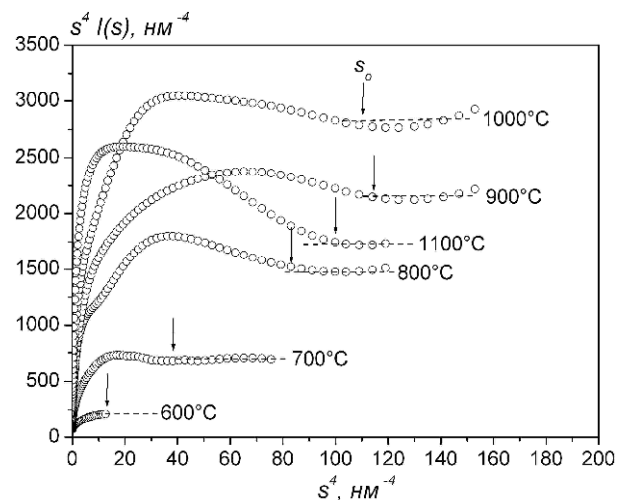


Рис. 2.4. Криві інтенсивності розсіювання в координатах $s^4 I(s) = f(s^4)$.

Інтегральний інваріант Порода $Q = \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds$, пропорційний до об'єму

пор, є іншим важливим параметром. Враховуючи те, що згідно закону Порода інтенсивність розсіяння $I(s) = K_p / s^4$ при $s > s_0$, параметр Q можна розрахувати за формулою:

$$Q = \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = \int_0^{s_0} s^2 I(s) ds + K_p / s_0. \quad (2.2)$$

Результати проведених обчислень вказують на збільшення площі поверхні і об'єму пор при підвищенні температури карбонізації (рис. 2.5). Використовуючи значення параметрів K_p та Q , можна визначити ефективний радіус мікропор:

$$R_p = \frac{4Q}{\rho K_p}. \quad (2.3)$$

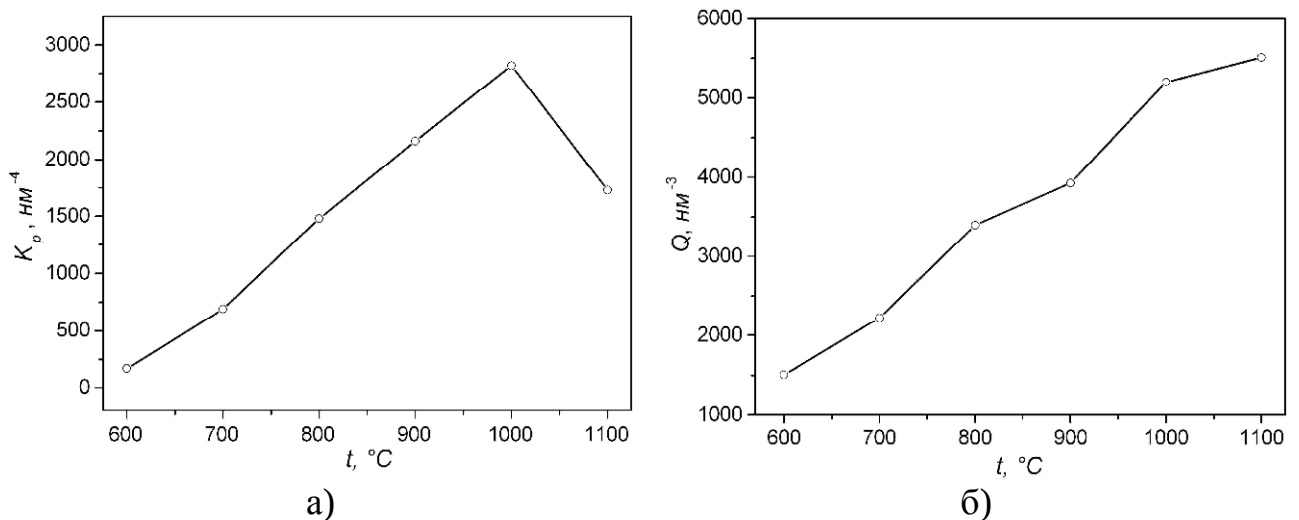


Рис. 2.5. Залежність константи Порода (а) та інваріанту Порода (б) від температури карбонізації.

Аналізуючи залежність радіуса мікропор від температури обробки (рис. 2.6, крива 1), видно, що при зростанні температури до 1000°C відбувається зменшення розмірів пор. Незначне зростання радіусу пор спостерігається за температури 1100°C, внаслідок чого повна площа поверхні зменшується. Значення питомої площі поверхні пор, подане як відношення

площі поверхні до об'єму пор, використовується для порівняння пористої структури матеріалів:

$$\frac{S}{V} = \frac{\rho K_p}{Q}. \quad (2.4)$$

Як показали результати обчислень (рис. 2.6, крива 2), найбільша питома площа поверхні досягається термообробкою вихідної сировини в діапазоні температур 900-1000°C. Подальший ріст температури приводить до збільшення розмірів пор і, як наслідок, зменшення питомої поверхні.

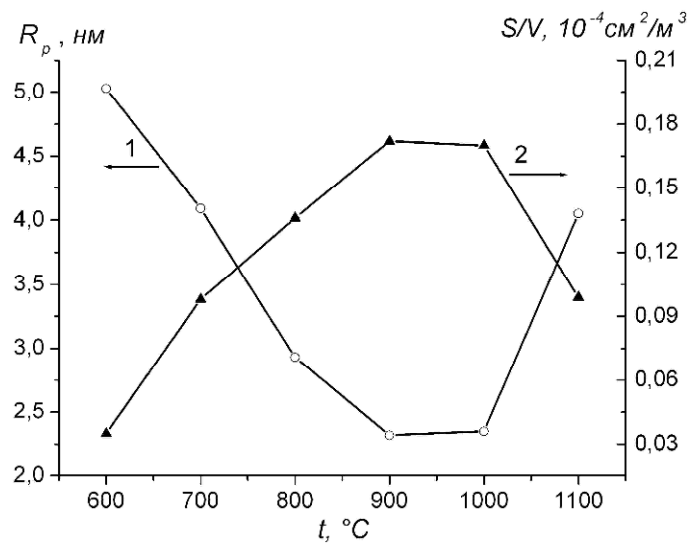


Рис. 2.6. Залежність радіусу мікропор (крива 1) та їх питомої поверхні (крива 2) від температури карбонізації.

Щоб визначити величину питомої поверхні, виражену в $\text{м}^2/\text{г}$, необхідно мати дані про значення пористості w досліджуваних матеріалів. Пористість зразків можна оцінити, виходячи зі співвідношення, яке пов'язує кореляційний радіус L_c та радіус Порода R_p :

$$R_p = (1 - w)L_c,$$

$$L_c = \frac{\rho \int_0^{\infty} s I(s) ds + \frac{K_p}{2s_0^2}}{Q}.$$

Пористість матеріалу у даному випадку рівна $w = 1 - R_p/L_c$. На основі моделі двохфазної неупорядкованої системи (пори + вуглецева матриця), питома площа поверхні буде визначатися рівністю:

$$S_n = \frac{S}{m} = \rho_m w (1 - w) \frac{K_p}{r_m Q}, \quad (2.5)$$

де ρ_m – реальна густина матеріалу, яка пов'язана із пористістю w і структурною густиною матеріалу ρ_x рівнянням $r_m = (1 - w)r_x$ (структурна густина матеріалу становить близько 2 г/см³).

Враховуючи рівність (2.3), отримаємо:

$$S_n = \frac{4w(1 - w)}{r_m R_p}. \quad (2.6)$$

Як слідує із результатів розрахунків, спостерігається кореляція між значенням питомої поверхні, вираженої у см²/м³ (рис. 2.6, крива 2) і м²/г (табл. 2.1). Незначні відхилення у даних, найбільш ймовірно, пов'язані із неточностями у визначенні реальної та структурної густин досліджуваних матеріалів.

Таблиця 2.1

Параметри пористої структури ПВМ

Температура карбонізації, °С	Пористість w	Густина матеріалу ρ_m , г/см ³	Питома поверхня S_n , м ² /г
600	0,46	0,56	355
700	0,75	0,50	366
800	0,79	0,42	539
900	0,82	0,36	707
1000	0,82	0,37	698
1100	0,70	0,60	346

Метод малокутового розсіяння, крім визначення параметрів пористої структури ПВМ, дає можливість дослідити фрактальну будову пористих матеріалів [253]. Для фрактальних матеріалів МКХР-криві залежно від величини хвильового вектора характеризуються наявністю двох і більше степеневих режимів зміни інтенсивності при поданні в подвійних логарифмічних координатах $\ln I(s) = f\{\ln(s)\}$. Це виникає у випадку, коли масово-фрактальний агрегат сформований частинками із шорсткою поверхнею, тобто поверхнево-фрактальними частинками. Для опису

властивостей таких агрегатів застосовують метод глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій, розроблений Бьюкейджем [254]. Використовуючи даний метод, можна проводити ефективну діагностику наносистем різного типу, моделюючи розсіяння Х-променів багаторівневими фрактальними структурами [255]. Шляхом підгонки модельних кривих до експериментальних залежностей визначаються структурні параметри матеріалу: тип фрактальних агрегатів (масові чи поверхневі), їх фрактальна розмірність, розміри агрегатів, кількість первинних частинок нижчого рівня, що містяться у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Щоб описати довільне число взаємозв'язаних структурних рівнів, застосовують співвідношення:

$$I(s) = \sum_{i=1}^k \{ G_i \exp(-s^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-s^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3) \cdot \left\{ \operatorname{erf} \left(s R_{g_i} / \sqrt{6} \right) \right\}^3 / s \}^{n_i},$$

де G_i – коефіцієнт у співвідношенні Гінье для i -го рівня; B_i – коефіцієнт при члені Порода для степеневі залежності логарифма інтенсивності від логарифма хвильового вектора; n_i – експонента, що визначає фрактальну розмірність агрегатів i -го рівня (для масових фракталів $1 < n_i < 3$, для поверхневих фракталів $3 < n_i < 4$); R_g – радіус обертання фрактального агрегату i -го рівня.

На основі результатів МКХР можна розрахувати фрактальну розмірність масових (об'ємних) фракталів згідно рівності $D_v = n_i$ і фрактальну розмірність поверхневих фракталів – $D_s = 6 - n_i$.

Для зразків, отриманих за температур карбонізації 700-1100°C, криві інтенсивності розсіяння, побудовані в подвійних логарифмічних координатах $\ln I(s) = f\{\ln(s)\}$, мають подібний вигляд (рис. 2.7). Для них характерна наявність трьох ділянок із різною залежністю інтенсивності розсіяння від хвильового вектора. В діапазоні значень хвильового вектора $(s_2, s_{\max})$ спостерігається розсіяння поверхнею мікропор та нанокластерів вуглецю. У той же час, у діапазоні (s_1, s_2) залежності є лінійними, причому при зміні

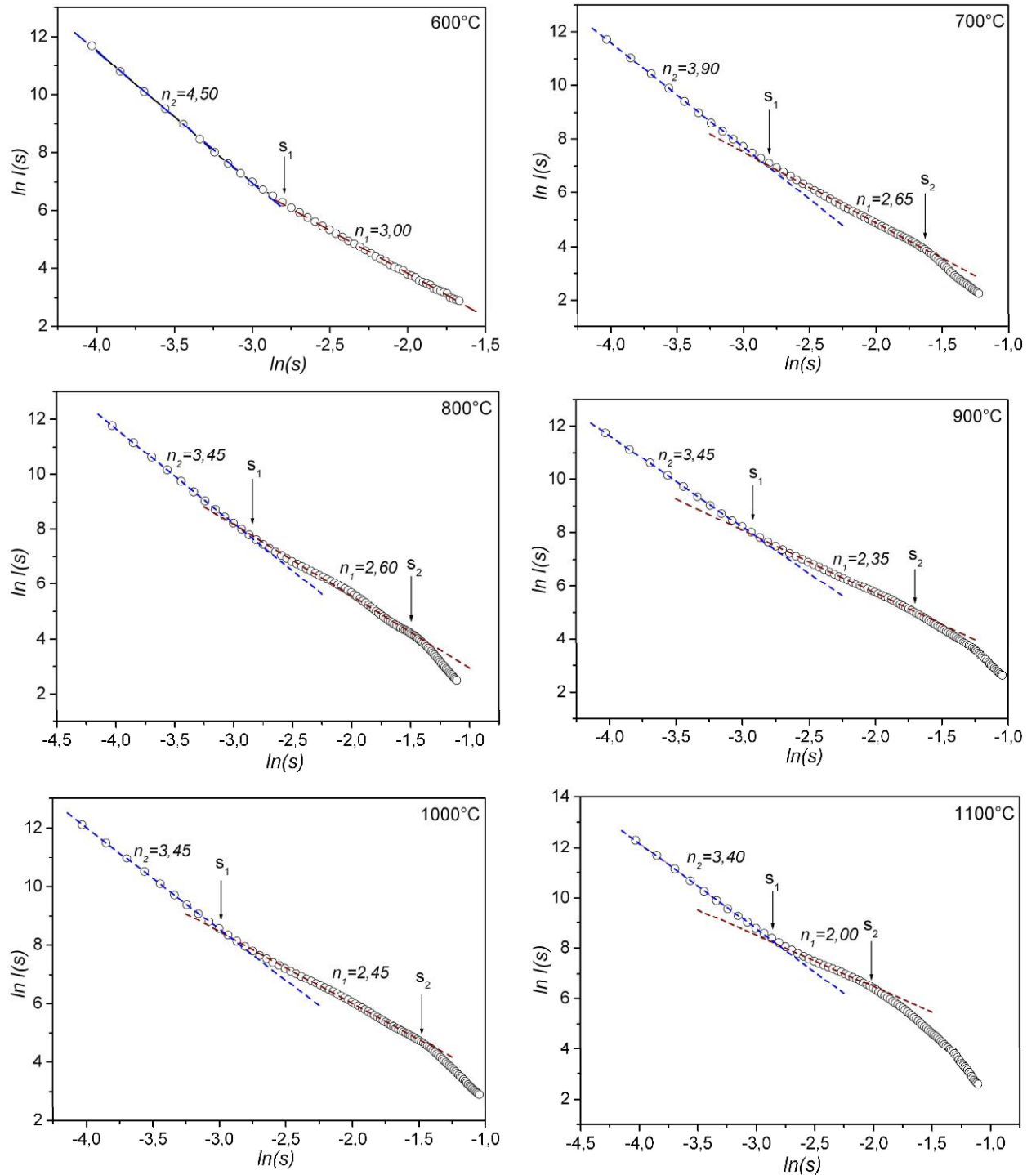


Рис. 2.7. Криві інтенсивності розсіяння X-променів, побудовані у подвійних логарифмічних координатах.

температури карбонізації від 700 до 1100°C їх нахил змінюється від $n_1 = 2,65$ до $n_1 = 2,00$. Оскільки нахил залежностей лежить в діапазоні $1 < n_i < 3$, то така поведінка кривих інтенсивності ($I(s) : s^{-n_1}$) свідчить про формування масових (об'ємних) фрактальних агрегатів, які сформовані з первинних

вуглецевих нанокластерів. Як зазначалося вище, їх фрактальна розмірність рівна $D_v = n_1$. За формулою $L_0 \gg 2p/s_2$ можна оцінити розмір нанокластерів, використовуючи значення s_2 (табл. 2.2).

При збільшенні температури карбонізації спостерігається тенденція до зменшення розмірності фрактальної структури. Даний результат задовільно корелює зі зміною пористого об'єму матеріалу (рис. 2.6, крива 2).

Лінійний характер залежностей $I(s)$ спостерігається також в діапазоні хвильових векторів $(s_{\min}, s_1)$, проте їх нахил суттєво змінюється: від $n_2 = 3,90$ для $t = 700^\circ\text{C}$ до $n_2 = 3,40$ для $t = 1100^\circ\text{C}$ (рис. 2.7). Оскільки у даному випадку виконується нерівність $3 < n_2 < 4$, то в зазначеному кутовому діапазоні спостерігається розсіяння поверхнею фрактальних агрегатів, що вказує на формування поверхневих агрегатів.

Таблиця 2.2

Параметри фрактальної структури ПВМ

$t_{\text{карб}}, ^\circ\text{C}$	$L_0, \text{нм}$	D_v	D_s	$R_g, \text{нм}$
600	10,0	–	–	12,6
700	3,1	2,65	2,10	12,4
800	3,0	2,60	2,55	12,6
900	3,4	2,35	2,55	12,7
1000	3,7	2,45	2,55	12,4
1100	4,8	2,00	2,60	12,5

Отриманий результат свідчить про формування поверхневих фрактальних структур із розмірністю $D_s = 6 - n_2$. Матеріали, отримані за температур карбонізації 800-1100 $^\circ\text{C}$, характеризується близькими значеннями розмірності фрактальної поверхні. Розмірність поверхні для зразка, отриманого при 700 $^\circ\text{C}$, близька до $D_s = 2$, що відповідає нефрактальній гладкій поверхні.

Із використанням програми GNOM проводилася екстраполяція кривих інтенсивності до $s = 0$ (рис. 2.3) з метою оцінки розмірів фрактальних кластерів. Встановлено, що радіус інерції кластерів R_g для досліджуваних матеріалів знаходиться в межах 12-13 нм (табл. 2.2).

Для зразка, отриманого при 600°C, крива інтенсивності розсіяння суттєво відрізняється від інших: на залежності спостерігаються дві ділянки хвильових векторів ($s_{\min}, s_1$) і ($s_1, s_{\max}$), нахил яких рівний $n_2 = 4,50$ і $n_1 = 3,00$ відповідно. Оскільки значення $n_1 = 3,00$, що не дозволяє однозначно стверджувати про формування того чи іншого типу фрактальної структури. Причиною такої поведінки кривої інтенсивності може бути полідисперсність матеріалу, зумовлена наявністю пор і різних за розмірами частинок. У кутовому діапазоні ($s_{\min}, s_1$) нахил залежності зростає до $n_2 = 4,50$. Враховуючи те, що $4 < n_2 < 6$, отриманий результат свідчить про наявність розмитої (дифузної) поверхні поділу фаз. Існування мікронеоднорідностей різного хімічного складу є однією з можливих причин формування дифузної поверхні.

Як зазначалося вище, процеси піролізу і перша карбонізація твердофазної речовини відбуваються в діапазоні температур 400 , 1200°C (рис. 2.1). Саме цим і обумовлений вибір температур карбонізації вихідної сировини. Це також підтверджується даними термогравіметричних досліджень (рис. 2.8), згідно з якими основні хімічні перетворення вихідної сировини відбуваються в температурному діапазоні 27 , 627°C [256]. Для дослідження термічних перетворень вихідного матеріалу в діапазоні температур 27 , 1000°C використовували синхронний термоаналізатор STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), який працював в режимі лінійного нагрівання з швидкістю 10°C/хв. Шум ДТА-сигналу не перевищував 50 nВ, зміна маси зразка при нагріванні визначалася з точністю 10^{-6} кг. Порожній тигель із Al_2O_3 використовували як порівняльний еталон. Досліджуваний зразок нагрівався разом з еталонним зразком, реєструвалася поточна температура досліджуваного зразка і різниця температур зразка та еталону. Це дозволяло

фіксувати процеси, пов'язані з виділенням чи поглинанням енергії. Зміна маси зразків при нагріванні представлена ТГ-кривою, швидкість зміни маси – ДТГ-кривою, а зміна ентальпії – ДТА-кривою (рис. 2.8).

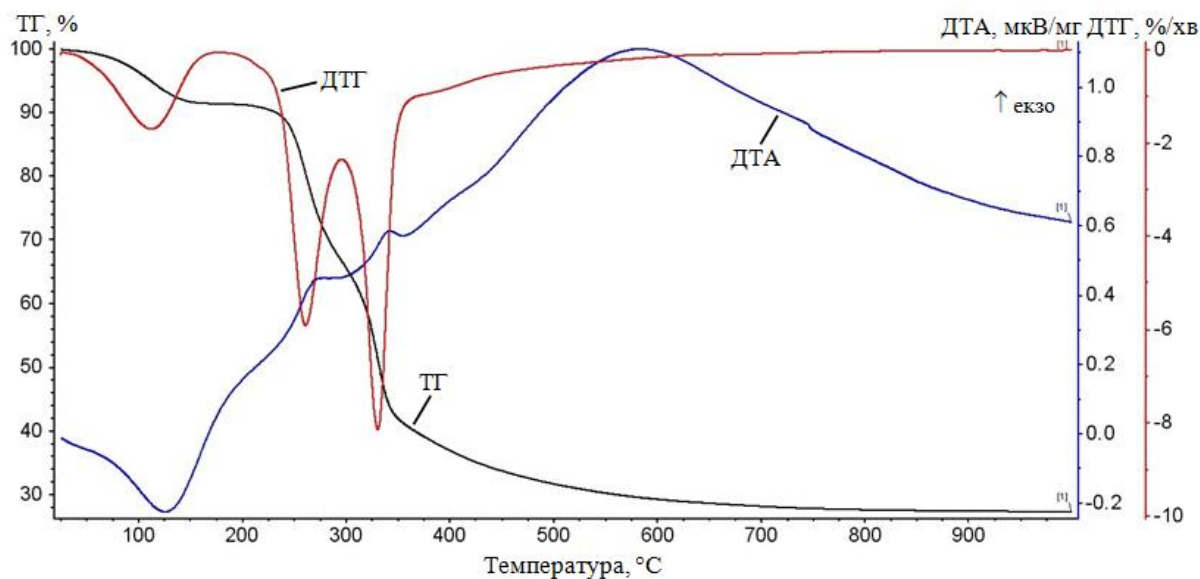


Рис. 2.8. Термогравіметричні залежності, отримані при нагріванні вихідної сировини в аргоні.

У досліджуваному температурному діапазоні згідно аналізу ТГ-залежності, втрата маси вихідної сировини, спричинена нагріванням, становить 68 % від початкової маси. За температур $t < 127^{\circ}\text{C}$ зменшення маси не перевищує 8 % і обумовлене видаленням фізично сорбованої води. Свідченням цього є ендотермічний мінімум на ДТА-кривій при 117°C . Частковий піроліз матеріалу з виділенням вуглеводнів при відносно малому виділенні смолистих речовин відбувається при $t = 127, 227^{\circ}\text{C}$. У діапазоні температур $227, 627^{\circ}\text{C}$ відбувається майже 60 % зменшення маси. Екзотермічний процес, пов'язаний із розкладанням вихідної сировини і утворенням великої кількості смолистих речовин та ароматичних вуглеводнів, починається при 227°C і триває до 327°C . Подальше виділення тепла спостерігається до температури 577°C . Найбільш ймовірно, це пов'язано із видаленням молекул CO і CO_2 і утворенням функціональних груп за участю кисню. Інтенсивне формування пор із поглинанням тепла, свідченням чого є ендотермічний процес, відбувається в діапазоні температур

577, 597°C. Подальше нагрівання не спричиняє змін на ДТГ-кривій, а зменшення маси обумовлене, в основному, виділенням водню і метану.

Оскільки існує тісний взаємозв'язок між геометрією пор, морфологією та величиною питомої поверхні ВМ, яка є електроактивною до електроліту і відіграє визначальну роль у процесах накопичення ємності матеріалів, що використовуються як електродні матеріали ЛДС [257], постає необхідність детальнішого вивчення структурно-морфологічних властивостей даних матеріалів та аналізу впливу на них різних технологічних факторів (температури отримання, режимів термохімічної обробки, швидкості нагрівання). Одним із найбільш простих і надійних методів, який можна використати для вказаних цілей, є метод сорбції газів, наприклад, азоту [46]. При використанні даного методу буде відбуватися взаємодія молекул адсорбату тільки з доступною для них поверхнею матеріалу. Таким чином можна отримати інформацію про наявність і кількість у матеріалі відкритих пор.

При дослідженні пористої структури матеріалів першочерговим етапом є отримання ізотерм адсорбції / десорбції. При використанні різних моделей і теорій на їх основі можна здійснювати подальші розрахунки. Ізотерма сорбції, як правило, являє собою залежність кількості сорбованого матеріалом газу від відносного тиску p/p_0 за сталої температури (p і p_0 відповідно є тиском пари адсорбату і його насиченої пари за температури 77 К).

Ізотерми сорбції ПВМ отримували на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e) за температури кипіння азоту ($T = 77$ К). Перед зйомкою проводилася дегазація зразків у вакуумі впродовж 20 год за температури 180°C.

Для зразків, одержаних за температур карбонізації 600, 700, 800, 900 і 1000°C [258], а також додатково для температур 650, 750, 850, 950, 1050 і 1100 С [256], ізотерми адсорбції / десорбції азоту (рис. 2.9) якісно є подібними. Детальний аналіз, в основі якого лежить кількісне порівняння

величини адсорбованого зразками азоту та вигляд кривих адсорбції, дають підстави стверджувати, що ізоТЕРМИ адсорбції для ПВМ, отриманих в діапазоні температур карбонізації 600 , 900°C, згідно класифікації ІУРАС належать до І типу [46]. ІзоТЕРМИ цього типу властиві мікропористим твердим тілам, які володіють відносно малою зовнішньою поверхнею (цеоліти, активовані вуглеці, металічні органічні ґратки). За вищих температур карбонізації ізоТЕРМИ адсорбції ПВМ відносяться до ІІ типу, що є характерним для непористих адсорбентів.

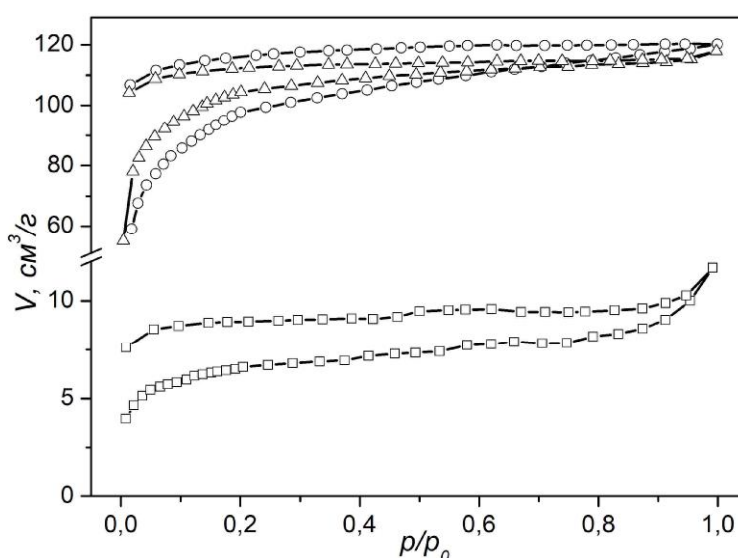


Рис. 2.9. ІзоТЕРМИ сорбції азоту ПВМ: 600°C (-○-), 800°C (-Δ-), 1050°C (-□-) [256, 258].

Відмінність у поданих залежностях насамперед обумовлена процесами, що відбуваються при карбонізації вихідної сировини. Згідно схеми на рис. 2.1, температурний діапазон, що відповідає зміні типу ізоТЕРМИ адсорбції, належить ділянці, де відбувається перехід від стадії поліконденсації ароматичних молекул до стадії першої карбонізації, впродовж якої починають формуватися вуглецеві шари та утворюватися первинні зародки графіту. На стадії циклізації, ароматизації і поліконденсації видаляються леткі компоненти, що зумовлює формування розвиненої мікропористої структури із слабо вираженою зовнішньою поверхнею. Підвищення температури карбонізації спричиняє зменшення кількості мікропор, їх злиття і перехід у мезопори за рахунок вигорання вуглецевого

каркасу та подальше формування мікрочастинок непористого ПВМ. Слід зауважити, що визначити приналежність ізотерми сорбції до певного типу інколи важко внаслідок того, що пористі матеріали можуть поряд з мікропорами містити мезо- і макропори. Зазначимо, що для всіх ізотерм характерна розбіжність віток адсорбції і десорбції, насамперед в діапазоні низьких відносних тисків. Така поведінка кривих отримала назву гістерезису низького тиску. Згідно [46] до основних причин виникнення гістерезису можна віднести: необоротну хімічну взаємодію адсорбату з адсорбентом; необоротне утримування молекул адсорбату в порах, розмір яких близький до розміру молекул адсорбату; набухання просторового високомолекулярного каркасу адсорбенту.

Для визначення питомої поверхні S_n ПВМ використано БЕТ-метод [259], в основі якого лежить рівняння:

$$\frac{1}{W[(p_0/p) - 1]} = \frac{1}{W_m \times C} + \frac{C - 1}{W_m \times C} \times \frac{p}{p_0} \quad (2.7)$$

де W – маса газу, який адсорбований при відносному тиску p/p_0 ; W_m – маса адсорбованої речовини, що утворює моношар, який покриває всю поверхню; C – константа БЕТ, яка характеризує енергію адсорбції в першому адсорбційному шарі і є показником магнітуди взаємодії адсорбент / адсорбат. Питому поверхню S можна визначити, побудувавши залежність

$\frac{1}{W[(p_0/p) - 1]} = f(p/p_0)$ і наблизивши експериментальні дані прямою лінією в діапазоні відносних тисків $p/p_0 = 0,05 \div 0,35$.

t -метод був використаний для оцінки величини поверхні мезо- і макропор S_{meso} , а також розрахунку значення поверхні мікропор згідно формули $S_{micro} = S_n - S_{meso}$ [260]. Суть даного методу полягає у перебудові вихідної ізотерми адсорбції в діапазоні відносних тисків $p/p_0 = 0,2, 0,5$ як функції змінної t , яка отримала назву статистичної товщини адсорбційної плівки і визначається рівністю:

$$t = S \times \frac{W}{W_m}, \quad (2.8)$$

де σ – мономолекулярна товщина адсорбційної плівки (для азоту при $T = 77$ К вона становить 0,354 нм).

Для мікропористих матеріалів, що містять мезопори, залежність об'єму адсорбованого газу V від параметра t є прямою лінією. Екстраполяція цієї прямої до перетину з віссю V дозволяє визначити об'єм мікропор V_{micro} , а за тангенсом кута нахилу розрахувати величину зовнішньої поверхні матеріалу S_{meso} .

Як слідує з результатів досліджень, ПВМ, отримані за температур карбонізації 600 , 950°C, володіють помірною питомою поверхнею, значення якої зменшується при зростанні температури (табл. 2.3).

Таблиця 2.3

Структурно-сорбційні характеристики ПВМ

Температура карбонізації $t, ^\circ\text{C}$	Питома поверхня $S_n, \text{м}^2/\text{г}$	Поверхня мікропор $S_{micro}, \text{м}^2/\text{г}$	Поверхня мезопор $S_{meso}, \text{м}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор $V, \text{см}^3/\text{г}$	Об'єм мікропор $V_{micro}, \text{см}^3/\text{г}$	Об'єм мезопор $V_{meso}, \text{см}^3/\text{г}$
600*	357	274	83	0,186	0,114	0,072
650	407	354	53	0,193	0,149	0,044
700*	312	271	42	0,149	0,112	0,037
750	343	292	51	0,166	0,123	0,043
800*	361	314	43	0,166	0,127	0,039
850	331	314	17	0,148	0,131	0,017
900*	206	131	75	0,122	0,056	0,066
950	168	96	72	0,116	0,040	0,076
1000*	46	31	15	0,033	0,016	0,017
1050	24	18	6	0,018	0,008	0,010
1100	12	9	3	0,011	0,005	0,006

* дані роботи [258]

Зокрема, питома поверхня зменшується на порядок за температур більше 1050°C, при яких відбувається формування вуглецевих шарів (перша карбонізація).

Порівняння результатів, поданих у табл. 2.1 і 2.3, дозволяє зробити висновок про наявність відкритої і закритої пористості у досліджуваних матеріалах. Наприклад, значення питомої площі поверхні, отримані МКХР-методом і методом низькотемпературної порометрії, майже співпадають за температур карбонізації 600 , 700°C, що свідчить про домінування у даних матеріалах відкритої пористості. Зростання температури карбонізації зумовлює зменшення частки відкритих пор. Зокрема, для ПВМ, отриманих при 800 і 900°C, вона відповідно становить 67 і 29 %. Найменшою відкритою пористістю володіють ПВМ, отримані за температур карбонізації 1000 , 1100°C, для яких частка відкритих пор становить 6,3 , 3,5 %. Таким чином, процеси, пов'язані із початковою стадією графітизації матеріалу, які найбільш інтенсивно протікають за високих температур, зумовлюють формування закритої пористості матеріалів.

Для розрахунку РПР був використаний Density Functional Theory (DFT)-метод, який ґрунтується на квантово-механічному підході. Даний підхід використовує фундаментальні молекулярні параметри, які характеризують взаємодію газ-тверде тіло, газ-рідина і газ-газ [46]. За даними DFT-методу (рис. 2.10) у досліджуваних зразках переважають мікропори із максимумом у діапазоні 1,25 , 1,65 нм [258]. До температури карбонізації 850°C об'єм адсорбованого мікропорами азоту майже не змінюється, а вище цієї температури різко зменшується.

Використовуючи дані низькотемпературної порометрії можна встановити, яких змін зазнає фрактальна структура ПВМ у процесі карбонізації рослинної сировини. Зокрема, поверхневу фрактальну розмірність D_s ПВМ можна визначити, перебудовуючи ізотерму адсорбції азоту згідно рівняння [261]:

$$\ln(V/V_{mono}) = \text{const} + A \ln(\ln(p_0/p)) \quad (2.9)$$

де V – об'єм адсорбованого газу; V_{mono} – об'єм адсорбованих газу, який покриває поверхню зразка моношаром; A – показник степені, який залежить від D_s , p_0/p – відносний тиск. Об'єм моношарового покриття V_{mono} розраховувався згідно рівняння (2.7).

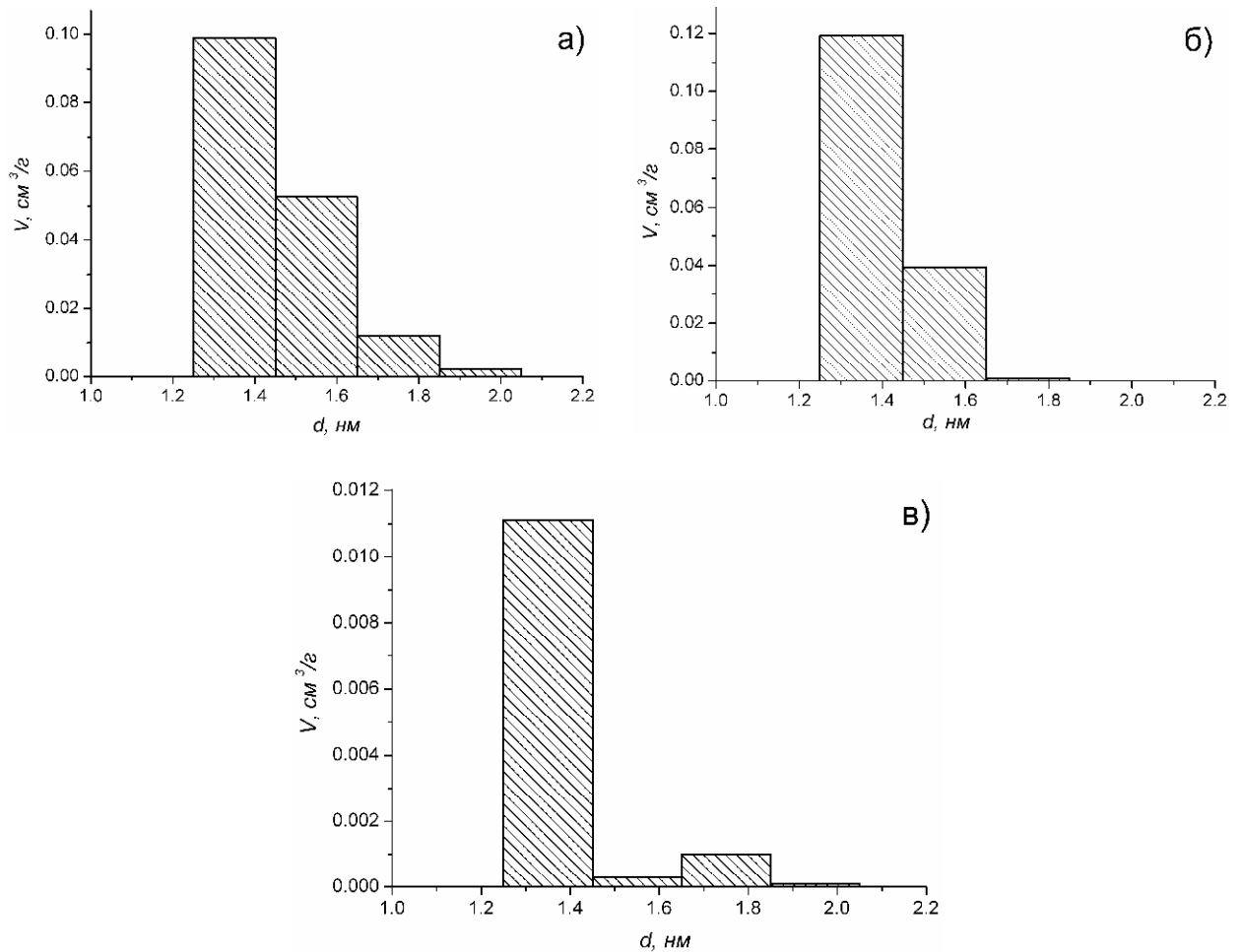


Рис. 2.10. Розподіл пор за розмірами ПБМ згідно DFT-методу: 600°C (а), 800°C (б), 1050°C (в) [260].

На початковому етапі адсорбції азоту переважають сили Ван-дер-Ваальса при взаємодії твердого тіла і газу, при цьому силами поверхневого натягу на поверхні розділу рідина-газ можна знехтувати. У цьому випадку взаємозв'язок між параметрами A і D_s задається рівністю:

$$A = \frac{D_s - 3}{3}. \quad (2.10)$$

При подальшій адсорбції починають переважати сили поверхневого натягу між газом і рідиною, при цьому виконується співвідношення:

$$A = D_s - 3. \quad (2.11)$$

Із рівнянь (2.10) і (2.11) слідує, що поверхневу фрактальну розмірність ПВМ можна визначити на основі необхідного для конкретного випадку рівняння. Межа, яка визначає домінування сил поверхневого натягу чи сил Ван-дер-Ваальса, задається рівнянням [262]:

$$a = 3(1 + A) - 2. \quad (2.12)$$

Сили поверхневого натягу переважають за умови $a < 0$; якщо $a \geq 0$, то переважають сили Ван-дер-Ваальса.

Подання ізотерм адсорбції досліджуваних матеріалів у координатах $\ln(V/V_{mono}) = f\{\ln(p_0/p)\}$ за нахилом кривої дозволяє визначити значення константи A , а потім, в залежності від параметра a , оцінити поверхневу фрактальну розмірність D_s ПВМ згідно рівнянь (2.10)-(2.11). Для всіх ПВМ існує лінійний зв'язок між $\ln(V/V_{mono})$ і $\ln(p_0/p)$ (рис. 2.11), який вказує на масштабні властивості поверхні матеріалів [263]. Аналіз залежностей на рис. 2.11 вказує на присутність щонайменше 2-3 лінійних ділянок із різним нахилом внаслідок відмінностей у масштабних властивостях. Проте, чим більше адсорбційних шарів формується на поверхні матеріалу, тим гладкішою стає поверхня розділу між адсорбентом і адсорбатом. При цьому поверхнева фрактальна розмірність D_s вже не описує поверхню розділу тверде тіло-газ, а характеризує адсорбовані агломерати молекул. Тому для коректного визначення поверхневої фрактальної розмірності ПВМ було обрано першу лінійну ділянку. За даними проведених розрахунків $a < 0$, що дає підстави використовувати для визначення D_s формулу (2.11). Збільшення температури карбонізації зумовлює зменшення фрактальної розмірності поверхні до значень, близьких до 2, що свідчить

про формування гладкої поверхні (табл. 2.4). Найбільш ймовірно, отриманий результат обумовлений більш інтенсивним вигоранням поверхні вуглецевого каркасу, ущільненням структури матеріалу за рахунок формування графенових шарів та об'єднанням дрібних частинок в більш крупніші.

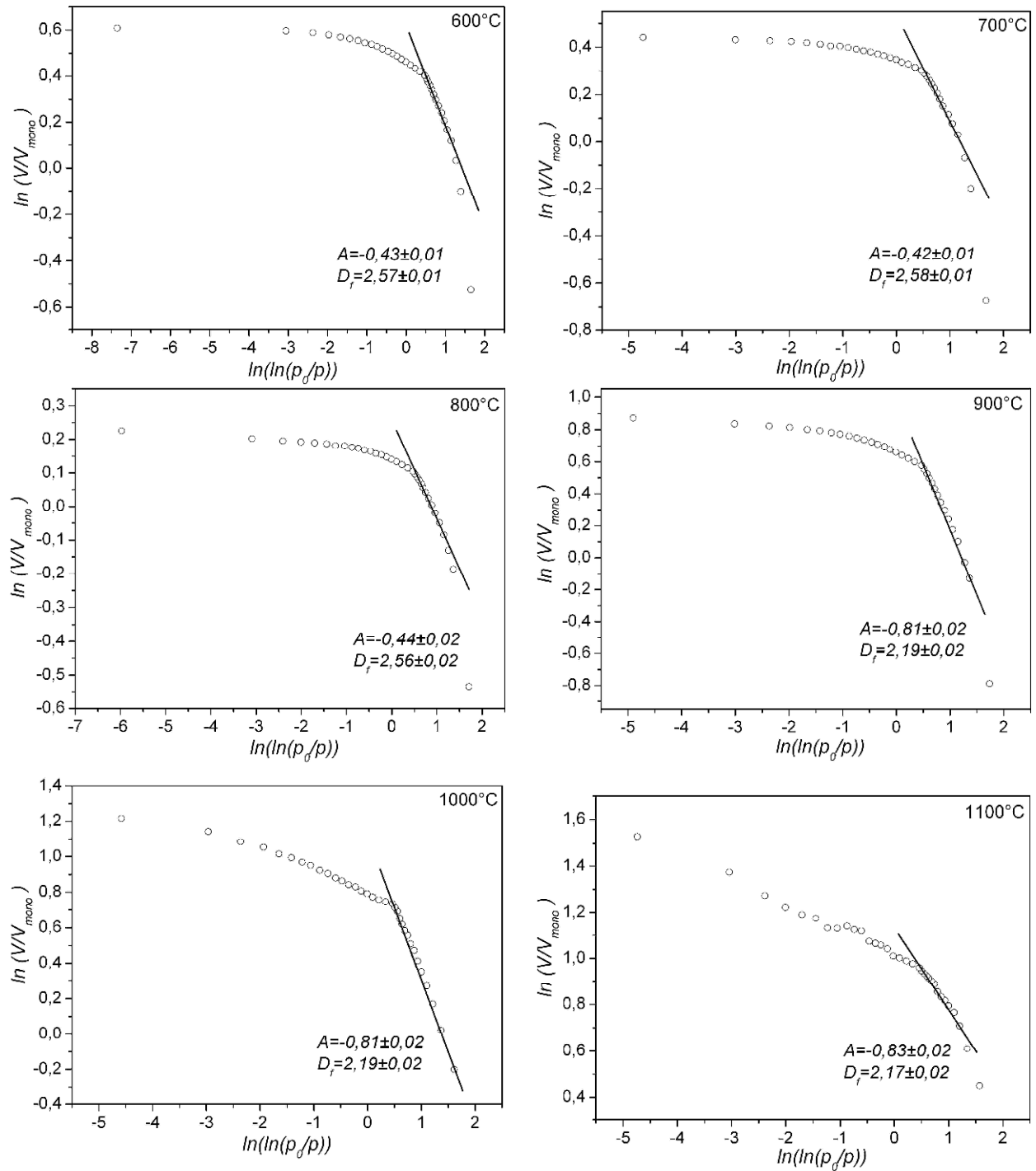


Рис. 2.11. Залежності $\ln(V/V_{mono}) = f\{\ln \ln(p_0/p)\}$, перебудовані на основі ізотерм адсорбції азоту ПВМ, отриманих за різних температур карбонізації.

Таблиця 2.4

Параметри фрактальної структури ПВМ

$t_{\text{карб}}, ^\circ\text{C}$	A	a	D_s
600	$-0,43 \pm 0,01$	-0,29	$2,57 \pm 0,01$
700	$-0,42 \pm 0,01$	-0,26	$2,58 \pm 0,01$
800	$-0,42 \pm 0,01$	-0,26	$2,58 \pm 0,01$
900	$-0,81 \pm 0,02$	-1,43	$2,19 \pm 0,02$
1000	$-0,81 \pm 0,02$	-1,43	$2,19 \pm 0,02$
1100	$-0,83 \pm 0,02$	-1,49	$2,17 \pm 0,02$

Слід зауважити, що даний результат суперечить даним МКХР, згідно із якими величина D_s зростає при збільшенні температури (табл. 2.2). При використанні методу низькотемпературної порометрії молекули азоту взаємодіють тільки із доступною для них поверхнею матеріалу. У цьому випадку не беруться до уваги закриті пори, ультрамікропори, куди молекули азоту не мають доступу, а також поверхня матеріалу, що не змочується азотом внаслідок існування на поверхні матеріалу функціональних груп. Для методу малокутового розсіяння таких обмежень не існує, тому використовуючи його можна отримати інформацію про фрактальну будову поверхні закритих і відкритих пор.

Отже, вибір температури карбонізації вихідної сировини є ефективним засобом для зміни пористої структури матеріалу, результатом якого є можливість отримувати зразки із наперед заданими властивостями.

2.2. Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу

До основних факторів, які визначають електропровідність ПВМ, є режими термічної обробки вихідної сировини (вони визначають присутність на поверхні матеріалу функціональних груп), морфологія матеріалу, його хімічний склад, прикладений для упакування частинок тиск [264, 265], У зв'язку з цим постає необхідність встановити, яким чином впливає

температура карбонізації вихідної сировини на електропровідність ПВМ, отриманих з неї.

Для отримання імпедансних годографів, які являють собою залежність виду $Z'' = f(Z')$, де Z' та Z'' – дійсна та уявна складові комплексного опору системи ($Z = Z' - j Z''$, де j – уявна одиниця), використовували амплітудно-частотний аналізатор Autolab/FRA-2 (Нідерланди). Дослідження проводилися у діапазоні частот 10^{-3} , 10^5 Гц за амплітуди синусоїдальної напруги 5 мВ. Значення питомих опорів, питомих електропровідностей і частотні залежності цих величин розраховувались згідно рівнянь $r^* = r' - j r''$, де $r' = Z' A / d$ і $r'' = Z'' A / d$, A – площа поверхні електроду, d – його товщина.

Комплексну питому електропровідність визначали як $s^* = 1/r^* = s' + j s''$, де $s' = r' / M$, $s'' = r'' / M$, $M = |Z|^2 (A/d)^2$ [266], а повну провідність згідно формули $s^* = \sqrt{(s')^2 + (s'')^2}$.

Результати досліджень показали [252], що спостерігається значна зміна поведінки комплексного імпедансу системи при зростанні температури карбонізації вихідної сировини (рис. 2.12), що вказує на причини можливих змін електропровідності досліджуваних матеріалів. Свідченням цього є зменшення дійсного та уявного опорів системи на 4, 6 порядків та зміна форми імпедансних кривих.

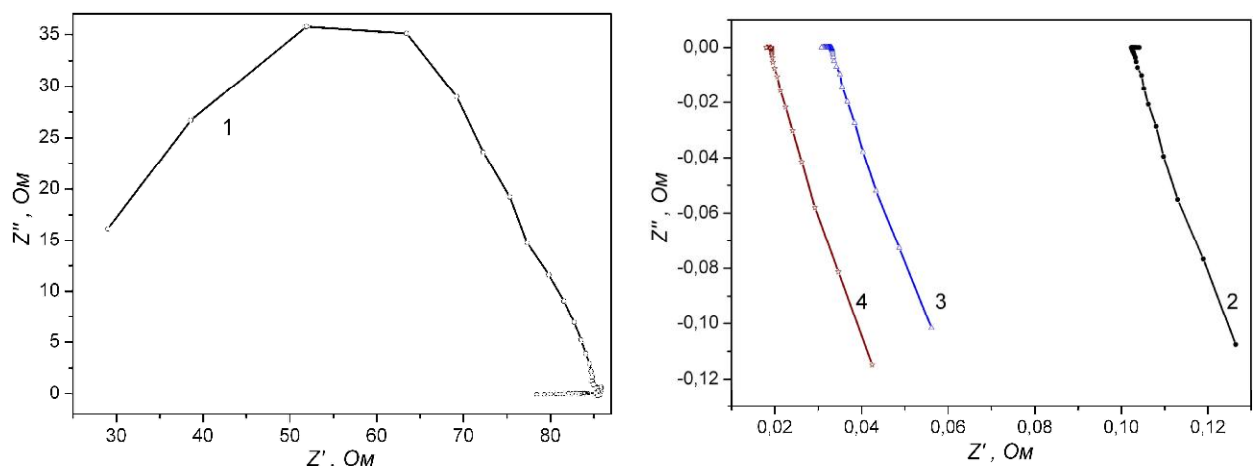


Рис. 2.12. Діаграми Найквіста ПВМ, отриманих за різних температур карбонізації: 1 – 650°C; 2 – 800°C; 3 – 950°C; 4 – 1100°C.

Однією із особливостей залежності опору від частоти при зростанні температури карбонізації є перехід значень уявного опору Z'' з від'ємної півплощини в додатну. Така поведінка свідчить про домінування індуктивного опору над ємнісним при $f = 10^5$, 400 Гц.

Для ПВМ, отриманих за температур вище 650°C, дійсний опір Z' не залежить від частоти. На основі співвідношень, наведених вище, були розраховані дійсна, уявна і повна провідності ПВМ, а також їх залежності від частоти (рис. 2.13). Згідно отриманих даних, дійсна частина електричної провідності (рис. 2.13, а) є більшою приблизно на два порядки за значення уявної частини провідності (рис. 2.13, б), тому вкладом останньої у повну провідність (рис. 2.11, в) ПВМ можна знехтувати. Також було встановлено, що для всіх матеріалів при $f = 10^{-3}$, 10^3 Гц значення σ' , σ'' і σ^* не залежать від частоти.

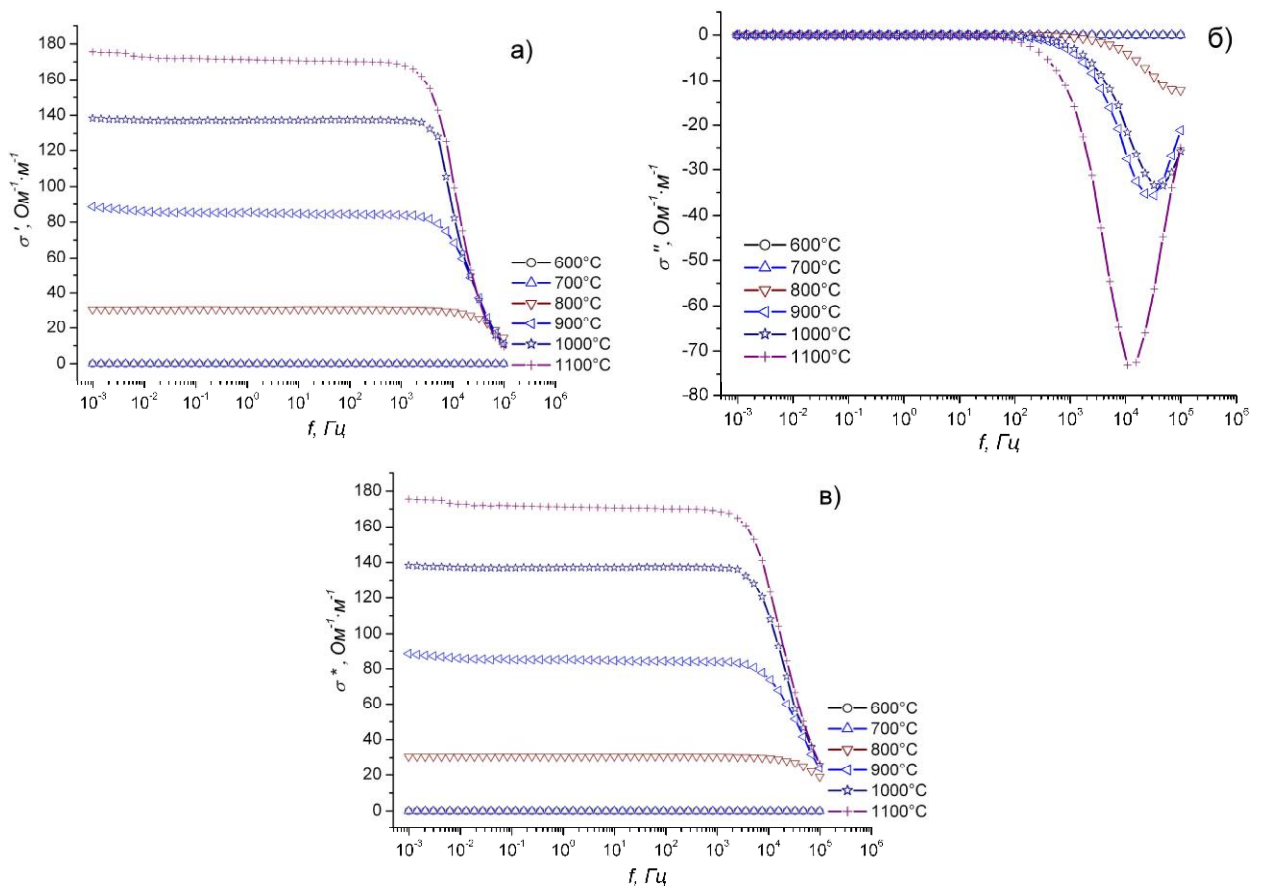


Рис. 2.13. Частотні залежності дійсної (а), уявної (б) і повної (в) провідностей ПВМ, одержаних за різних температур карбонізації.

Дещо іншою є поведінка питомих провідностей у діапазоні частот 10^3 , 10^5 Гц. У зазначеному частотному діапазоні за температур карбонізації нижче 750°C питома провідність ПВМ різко спадає при зменшенні частоти, тоді як за вищих температур відбувається її зростання. Найбільш ймовірно це обумовлено тим, що під час карбонізації відбувається термічне розкладання вихідної сировини, що супроводжується видаленням летких компонентів матеріалу. При подальшому збільшенні температури відбувається утворення впорядкованих графітових шарів, які є основою формування графітових включень та збільшення їх кількості. Вид вихідної сировини та умови її термообробки визначають, в першу чергу, кількість графенових шарів, їх розмір і відносну орієнтацію кристалітів. Взаємна орієнтація і розмір кристалітів є важливими параметрами, які визначають текстуру матеріалу і, як наслідок, механізми електричної провідності [267]. Можна вважати, що за температури 750°C ПВМ втрачає властивості діелектрика і набуває властивостей напівпровідника.

Питому електропровідність матеріалу можна визначити екстраполяцією частотно незалежного діапазону кривої до її перетину з віссю σ^* , побудувавши частотну залежність провідності в напівлогарифмічних координатах (рис. 2.13).

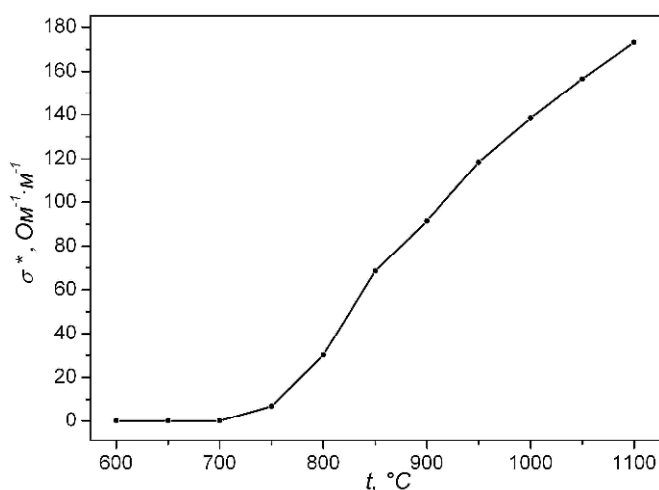


Рис. 2.14. Залежність повної електропровідності ПВМ від температури карбонізації.

Як слідує з отриманих результатів (рис. 2.14), збільшення температури карбонізації до 750°C зумовлює значне зростання електропровідності (на $3 \div 6$ порядків) порівняно з температурами $t \leq 700^\circ\text{C}$. При нижчих температурах карбонізації відбувається неповне вигорання органічної основи вихідної сировини, а

також незавершене формування складного каркасу із конденсованих ароматичних шарів, які утворюються атомами вуглецю. У результаті цього повний опір ансамблю частинок ПВМ, який визначається опором окремої частинки і контактним опором між частинками, залишається доволі високим (питома провідність ПВМ при $t \leq 700^\circ\text{C}$ становить $0,31 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Максимальним значенням питомої електропровідності ($\sigma^* = 173 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) володіє ПВМ, отриманий за температури карбонізації $t = 1100^\circ\text{C}$.

Електронна структура атомів буде безпосередньо визначати електричні властивості ПВМ. Більшість матеріалів, які застосовуються для отримання ПВМ, містять значну частку σ - і sp^3 -зв'язаного вуглецю, внаслідок чого їх питомий опір перевищує $10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Провідність ПВМ значно залежить від умов термічної обробки вихідної сировини [264]: при зростанні температури до 727°C вона стрімко зростає, а при подальшому збільшенні температури цей ріст сповільнюється. У процесі карбонізації вміст sp^2 -зв'язаного вуглецю збільшується, в результаті чого провідність вихідного матеріалу також зростає; електрони стають вільними носіями заряду при розриві π -зв'язків [265].

Щоб встановити взаємозв'язок між питомою електропровідністю ПВМ та температурою карбонізації вихідної сировини, були отримані і проаналізовані спектри мікрокомбінаційного розсіяння світла (КРС) та інфрачервоні (ІЧ) спектри. Оскільки коливні спектри матеріалу чутливі до змін його структури і стану поверхні, то метод мікро-КРС є інформативним методом для дослідження ПВМ [268]. Спектри мікро-КРС ПВМ збуджувалися випромінюванням $\text{Ar}^+ / \text{Kr}^+$ лазера із довжиною хвилі $488,0 \text{ нм}$. Реєстрація спектрів здійснювалася за кімнатної температури в геометрії зворотного розсіяння. Для цього використовували потрійний спектрометр Horiba Jobin-Yvon T-64000, оснащений конфокальним мікроскопом Olympus BX41 (для фокусування випромінювання застосовували об'єктив $100\times$ із кількісною апертурою $0,09$). Лазерне випромінювання при вимірюваннях спектрів фокусувалося у пляму діаметром менше 1 мкм , потужність збуджуючого випромінювання змінювалася від $0,25$ до 25 мВт . Точність

визначення частотного положення фононної лінії не перевищувала $0,15 \text{ cm}^{-1}$.

Спектри КРС досліджуваних зразків, які характеризуються розупорядкованою структурою, містять відносно інтенсивні фононні G - і D -смуги [252] (рис. 2.15). Згідно [268] дані смуги відповідають розташуванню атомів вуглецю із sp^2 -типом хімічного зв'язку в діапазоні хвильових чисел відповідно $\sim 1500\text{--}1630 \text{ cm}^{-1}$ і $\sim 1355\text{--}1380 \text{ cm}^{-1}$. G -смуга, яка відповідає E_{2g} коливній моді, для випадку колової і ланцюгової конфігурації атомів вуглецю обумовлена відносним рухом sp^2 -атомів (розтяг $C-C$ зв'язків у напрямку поздовжньої осі симетрії площини графіту) (рис. 2.16, а).

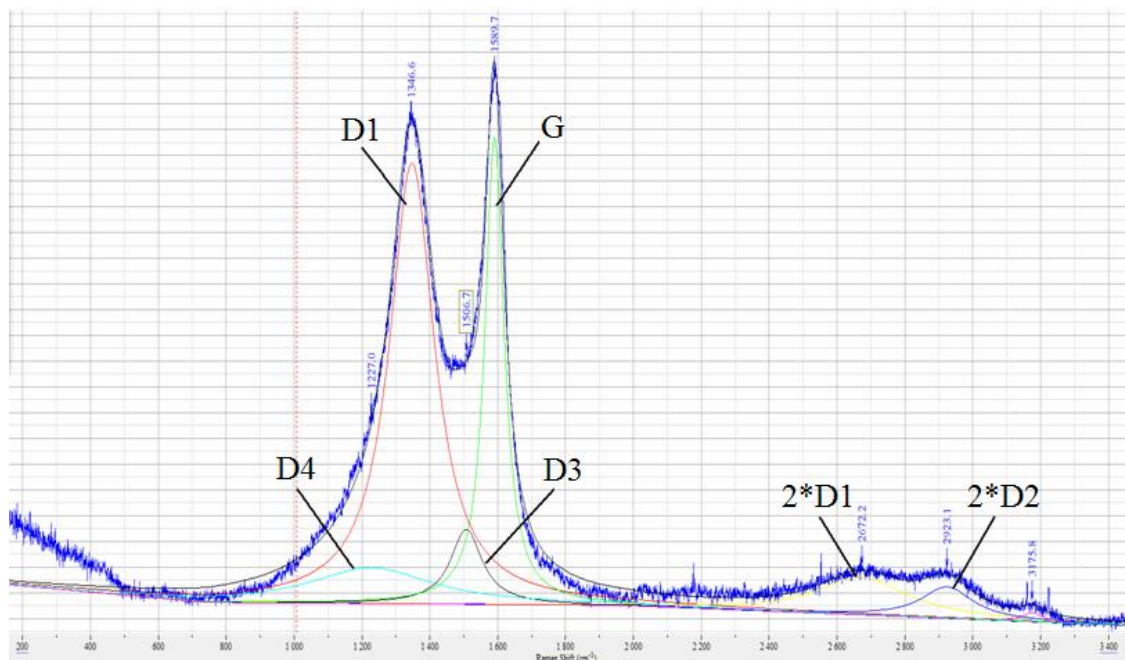


Рис. 2.15. Типовий спектр мікро-КРС ПБМ та результат його моделювання.

D -смугу, яка відповідає A_{1g} коливній моді, автори [268] пов'язують із “дихаючим” рухом атомів вуглецю, що володіють sp^2 -гібридизацією в кільцях на крайових площинах і дефектах графенових шарів (рис. 2.16, б). Для ідеального графіту ця мода відсутня ($I_D = 0$) і з'являється у спектрах лише при наявності розупорядкування. D -смуга характеризується дисперсійною залежністю від хвильового вектора (тобто залежністю довжини хвилі збуджуючого лазерного випромінювання від енергії кванта збуджуючого фотона), тоді як у випадку G -смуги дисперсія відсутня.

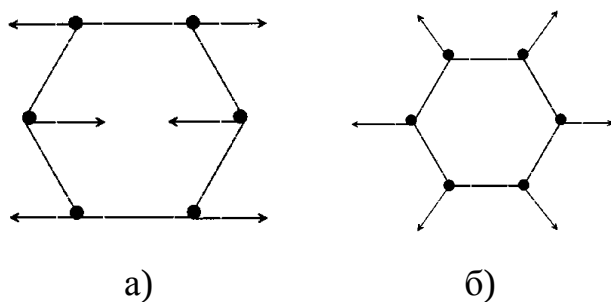


Рис. 2.16. Коливання атомів вуглецю для E_{2g} G (а) і A_{1g} D (б) мод [268].

Інтенсивність D -смуги залежить від наявності шестикратних ароматичних кілець; для D -смуги наявність шести вироджених кілець не обов'язкова. Для D -смуги у літературі досить часто використовують позначають $D1$ [269, 270].

Наближаючи дані смуги лоренціанами, можна встановити температурну залежність інтенсивності I (площа під кривою), положення максимуму ω (см^{-1}), і повної ширини лінії на половині висоти Γ (см^{-1}) (рис. 2.17). Положення максимуму G -смуги майже не залежить від температури карбонізації, тоді як для $D1$ -смуги максимум зсувається в сторону менших значень ω (рис. 2.17, а). Інтенсивність обох смуг змінюється немонотонно при зростанні температури (рис. 2.17, б). Інтенсивність G -смуги при $t \leq 850^\circ\text{C}$ є вищою за інтенсивність $D1$ -смуги, тоді як при $t > 850^\circ\text{C}$ інтенсивність $D1$ -смуги стає більшою. Для обох смуг значення параметра Γ при зростанні температури карбонізації зменшується. Згідно [271, 272] даний результат свідчить про зростання ступеня графітизації ПВМ, в результаті чого його питомо електропровідність збільшується. Аналіз поведінки відношення інтенсивності I_{D1}/I_G вказує на зміни електронної структури ПВМ, зумовлені температурою. Дане відношення також збільшується при зростанні температури; виняток складають достатньо високі температури карбонізації ($t > 1000^\circ\text{C}$), при яких величина I_{D1}/I_G зменшується (рис. 2.17, г).

За результатами ранніх робіт по дослідженню вуглецевмісних матеріалів методом Раманівської спектроскопії [271, 272], одночасне зменшення параметрів Γ та I_D/I_G свідчить про зростання ступеня графітизації. Пізніше було встановлено, що такий взаємозв'язок є неоднозначним, оскільки раніше при аналізі раманівських спектрів G -смуга не відокремлювалася від $D2$ - і $D3$ -смуг, а D -смуга являла собою комбінацію

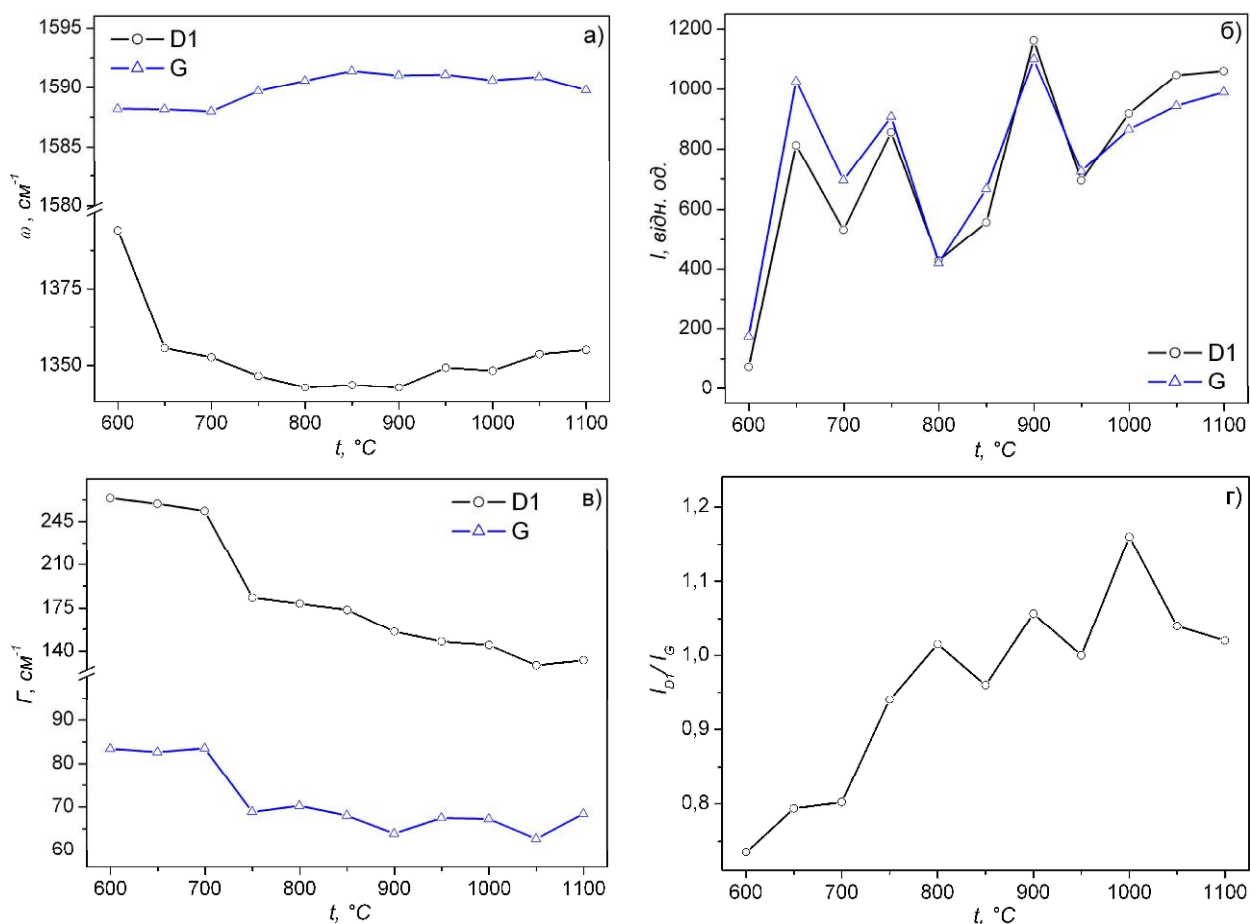


Рис. 2.17. Температурні залежності положення максимуму ω (а), інтенсивності I (б), повної ширини лінії на половині висоти Γ (в) і відношення I_{D1} / I_G (г) для смуг $D1$ та G .

$D1$ -, $D3$ - і $D4$ -смуг [269]. При більш детальному аналізі спектрів мікро-КРС ПВМ було виділено додаткові смуги. Зокрема, ПВМ, отримані за температур карбонізації $t \leq 700^{\circ}\text{C}$, поряд зі G - і $D1$ - смугами, містять додаткову $D4$ -смугу, яка зумовлена наявністю у матеріалі поліенів [271], йонних домішок [272] чи розорієнтованих фрагментів матриці графіту, що володіють A_{1g} -симетрією [273]. Дана смуга лежить в околі 1200 cm^{-1} і характеризується, порівняно з G - і $D1$ -смугами, меншою інтенсивністю. Згідно результатів моделювання, положення максимуму $D4$ -смуги для всіх матеріалів лежить в діапазоні $1117, 1248 \text{ cm}^{-1}$, причому його залежність від температури карбонізації є немонотонною. Інтенсивність I_{D4} цієї смуги також змінюється немонотонно при зростанні температури карбонізації, досягаючи значень 28, 136 відн. од. Дану смугу можна приписати sp^2 - sp^3 -зв'язкам чи $\text{C}-\text{C}$ і

$C = C$ розтягуючим коливанням у полієнподібних структурах [271].

Збільшення температури карбонізації зумовлює появу у спектрах мікро-КРС ПВМ додаткової смуги. Її позначають як $D3$ -смугу і приписують частці аморфного вуглецю, що міститься в сажі, а саме функціональним групам, органічним молекулам чи їх фрагментам [271, 272]. Ця смуга володіє більшою інтенсивністю порівняно із смугою $D4$, а її максимум лежить в околі 1500 см^{-1} . За результатами моделювання спектрів ПВМ положення максимуму смуги $D3$ лежить в діапазоні 1506 , 1527 см^{-1} , а інтенсивність становить 70 , 392 відн.од.

У спектрах мікро-КРС ПВМ, крім описаних вище смуг, в діапазоні 2200 , 3300 см^{-1} були виявлені також інші смуги. Дані смуги є смугами другого порядку або першими обертонами головних смуг, насамперед D -смуги [269]. Зокрема, смуга із максимумом в околі $\sim 2670\text{ см}^{-1}$ належить першому обертону $D1$ -смуги (її позначають $2*D1$) [272, 274], а смуга із максимумом при $\sim 2920\text{ см}^{-1}$ – комбінації G - і D -смуг, які властиві порушеній структурі графіту [272, 274]. Перший обертон для $D2$ -смуги ($2*D2$) характеризується положенням максимуму в околі 3180 см^{-1} [274].

Для дослідження стану поверхні ПВМ використовували метод ІЧ-спектроскопії. Спектри дослідних зразків записувалися в режимі пропускання на Фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet. Для запису спектру наважка дослідного зразка ПВМ масою 4 мг змішувалася із KBr у співвідношенні $1:100$, після чого отриману суміш гомогенізували впродовж 5 хв у вібраційному млині. Із суміші формувалися пластинки масою 20 мг і розміром $8 \times 20\text{ мм}$.

За даними ІЧ-спектроскопії, зростання температури карбонізації зумовлює появу нових, відсутніх за нижчих температур, смуг в ІЧ-спектрах ПВМ (рис. 2.18) [252]. Смуги пропускання нижче 800 см^{-1} належать бічним деформаційним коливанням $C - H$ -груп, які містяться на краях ароматичних площин [275]. Відносна інтенсивність усіх смуг в ІЧ-спектрах досліджуваних матеріалів при зростанні температури карбонізації зменшується.

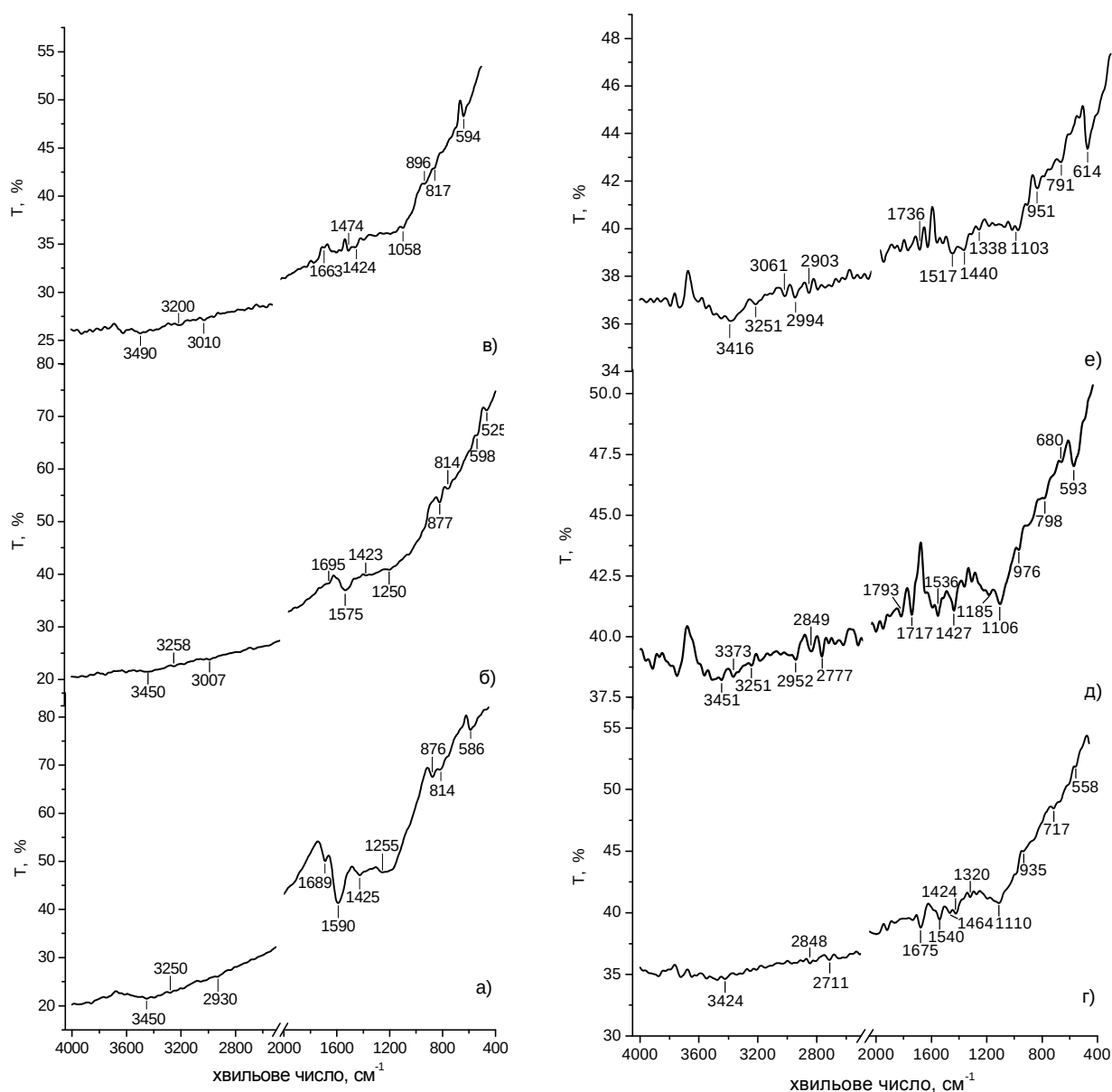


Рис. 2.18. ІЧ-спектри ПВМ, отриманого за різних температур карбонізації: а) 600°C; б) 700°C; в) 800°C; г) 900°C; д) 1000°C; е) 1100°C.

Малоінтенсивна смуга в околі 817 cm^{-1} відповідає Si – C коливанням. При збільшенні температури карбонізації максимум смуги зсувається в сторону менших хвильових чисел ($\sim 795 \text{ cm}^{-1}$). Смуга при 1255 cm^{-1} у спектрах ПВМ, отриманих за низьких температур, також відповідає за Si – C коливання (рис. 2.18, а, б). Смуга в околі 876 cm^{-1} , яка відповідає коливанням $=\text{CH}_2$ -групи, є складовою ІЧ-спектрів ПВМ, отриманих за температур $600 \div 800^{\circ}\text{C}$. Зростання температури карбонізації зумовлює також появу нових смуг в околі 1105 cm^{-1} , що відповідають асиметричним валентним

C – O-коливанням у C – OH-групах. У цей діапазон також попадають C – O-коливання в ефірних C – O – C-групах. Не залежно від температури карбонізації, у спектрах всіх зразків присутня смуга при 1425 см^{-1} , яку належить деформаційним C = O-коливанням в COOH-групі.

За низьких температур карбонізації в околі 1590 см^{-1} міститься смуга, яка відповідає валентним C = C-коливанням ароматичних кілець (рис. 2.18, а, б). За вищих температур вона зникає (рис. 2.18, г-е), проте з'являються нові смуги при 1517 см^{-1} , 1540 см^{-1} , 1675 см^{-1} , 1736 см^{-1} і 1793 см^{-1} , ідентифікувати які не вдалося. У діапазоні більших хвильових чисел (понад 2500 см^{-1}) всі присутні на цій ділянці ІЧ-спектру смуги характеризуються малою інтенсивністю внаслідок вибраного методу зйомки (режим пропускання). Як результат, їх ідентифікація є дещо утрудненою. Збільшення температури карбонізації зумовлює ріст їх інтенсивності і розділення. Слід зазначити, що моди при 2850 см^{-1} і 2925 см^{-1} відповідають симетричним і асиметричним валентним C – H-коливанням у CH_2 -групах. За валентні O – H-коливання спиртових і фенольних груп відповідає діапазон 3000 , 3800 см^{-1} .

2.3. Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал

2.3.1. Енергоємні параметри літієвих джерел струму на основі пористого вуглецевого матеріалу.

Струмотворчий процес в ЛДС здійснюється при інтеркаляції (впровадженні) йонів літію в матеріал катоду [276]. Здатність катоду оборотно поглинати певну кількість “гостьових” йонів визначає енергетичну спроможність джерела струму. Суть методу, який дозволяє значно збільшити число абсорбційних центрів, полегшивши доступ йонів літію до них, полягає в максимально можливому диспергуванні матеріалу катоду, в результаті чого його питома поверхня збільшується. Величину питомої поверхні ПВМ, який

застосовується як катод ЛДС, можна ефективно контролювати вибором температури карбонізації.

Інтеркаляція йонів літію здійснювалась електрохімічним способом, при якому іонізовані атоми чи молекули впроваджуються в матеріал-“господар” з твердого електроліту або його розчину. Електрохімічна інтеркаляція (EI), на противагу термічно-експозиційній і хімічно-селективній, дає можливість пов’язувати параметри електрохімічних елементів із кінетичними і термодинамічними параметрами процесу інтеркалювання [277]. Даний метод дозволяє отримувати фактично необмежений клас інтеркалатів навіть за низьких температур (-60 , -50°C).

Для виготовлення катодів ЛДС використовували суміш активного матеріалу (ПВМ) і зв’язуючого компоненту (тефлону) у масовому співвідношенні 96% : 4% відповідно [278]. Для отримання однорідної суміші дані складники механічно перемішувалися. При додаванні ацетону до суміші отримували пастоподібну консистенцію, яку наносили на нікелеву сітку розміром 5×5 мм. При виготовленні електродів на основі ПВМ, отриманих за температур карбонізації 750 , 1100°C , струмопровідну добавку не застосовували, оскільки дані матеріали володіють високою питомою електропровідністю (рис. 2.14). Не зважаючи на низьку провідність матеріалів, отриманих за температур карбонізації 600 , 700°C , при формуванні катодів на їх основі струмопровідну добавку також не використовували, щоб забезпечити ідентичні умови експерименту стосовно однакового складу катодної суміші. Допоміжний і порівняльний електроди виготовляли із літєвої фольги шляхом її пресування на нікелеву сітку. Електроди занурювалися в розчин електроліту, після чого елемент герметизувався. Одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні використовували як електроліт. Виготовлення електрохімічного елемента проводили в осушеному P_2O_5 боксі, заповненому аргоном. Рівноважний електродний потенціал ПВМ відносно літєвого електроду порівняння становив $3,2 - 3,4$ В. Електрохімічне впровадження

йонів літію здійснювалось в гальваностатичному режимі за густини струму 40 мкА/см^2 (2 мА/г). При використанні ПВМ як катоду основний струмотворчий процес можна подати у вигляді:



де x – ступінь інтеркаляції величина або “гостьового” навантаження (кількість впроваджених йонів літію на одну формульну одиницю матеріалу-“господаря”), який можна визначити на основі співвідношень:

$$x = \frac{M q}{n F m}, \quad (2.14)$$

$$x = \frac{M I t}{n F m},$$

де n – кількість електронів, задіяних в реакції згідно окисно-відновного процесу, M і m – молярна маса і маса ПВМ відповідно, F – стала Фарадея, q – кількість пропущеної електрики, I – розрядний струм, t – час розряду.

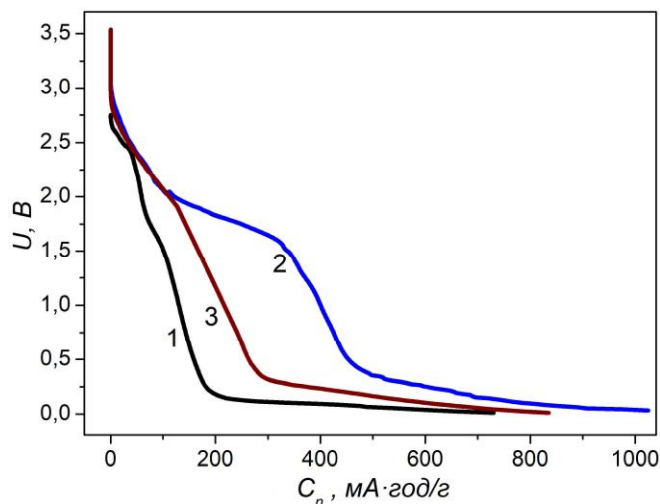


Рис. 2.19. Розрядні криві ЛДС на основі ПВМ, отриманих за температур 600 (1), 800 (2) і 1100°C (3).

Із результатів експерименту слідує, що електрохімічне впровадження йонів літію в ПВМ відбувається поетапно [279-282]. На розрядних кривих присутні 3-4 ділянки, які характеризуються різним кутом нахилу, вказуючи на різну швидкість перебігу електрохімічних процесів на кожній з них (рис. 2.19). Основна частка розрядної ємності для ЛДС на

основі ПВМ забезпечується за напруг, менших $0,5 \text{ В}$. Даному процесу на розрядній кривій відповідає широке горизонтальне плато. Така поведінка властива більшості ВМ, які використовуються в літєвих джерелах електричної енергії [257, 283, 284]. У даному діапазоні напруг формується неперервний ряд сполук впровадження Li_xC . На противагу природному чи

синтетичному графітам і сильно упорядкованим ВМ, для яких ця ділянка містить декілька горизонтальних плато, кожному з яких відповідає своя сполука впровадження і відповідна розрядна напруга [56], для досліджуваних ПВМ профіль цієї ділянки розрядної кривої є монотонно спадним. Така поведінка обумовлена тим, що структура ПВМ є сильно розупорядкованою, тому немає чітких меж переходу від однієї інтеркаляційної сполуки до іншої. За напруг вище 0,5 В хід розрядних кривих дещо відрізняється. Зокрема, для одержаних за температур 750 , 900°C ПВМ на розрядній кривій можна виділити дві ділянки в діапазоні напруг 2,8 , 1,6 В і 1,6 , 0,5 В (рис. 2.19, криві 1 і 3), причому перший може бути додаткового поділений ще на два (2,8 , 2 В і 2 , 1,6 В). Для ПВМ, одержаних за інших температур карбонізації (600 , 700°C і 950 , 1100°C), такий поділ провести не вдається, оскільки в діапазоні напруг 2,8 , 0,5 В перші три ділянки об'єднуються в одну. Така поведінка зумовлена, в першу чергу, структурно-морфологічними особливостями ПВМ. Зокрема, за низьких температур карбонізації (600 , 700°C) ПВМ властива розупорядкована структура і сильно розвинена мікропористість, тоді як за температур 950 , 1100°C питома поверхня матеріалу значно зменшується (табл. 2.3), відбувається ущільнення матеріалу, відбувається первинне зародження графітових шарів і нанокластерів. За температур карбонізації 750 , 900°C отримуються ПВМ, які поєднують в собі властивості перших і других, що забезпечує їм найвище значення розрядної ємності (рис. 2.19, крива 2) [279].

Питома розрядна ємність C_n ЛДС на основі ПВМ розраховувалася згідно рівності:

$$C_n = It/m . \quad (2.15)$$

Питома енергія E_n визначалася як площа під розрядною кривою шляхом інтегрування залежності $U = f(C_n)$.

За результатами проведених розрахунків слідує (табл. 2.5), що питомі енергоємні параметри ЛДС немонотонно залежать від температури

карбонізації [279]. Найбільшою питомою ємністю володіє ЛДС на основі ПВМ, одержаного за температури карбонізації 750°C. Проте, максимальна питома енергія характерна для електрохімічної системи на основі ПВМ, одержаного за температури 850°C, за рахунок вищої розрядної напруги. Така поведінка обумовлена, найбільш ймовірно, особливостями структури і морфології даного зразка матеріалу (розміром частинок, питомою поверхнею, об'ємом пор і РПР).

Таблиця 2.5

Розрядні характеристики електрохімічних елементів на основі ПВМ

$t, ^\circ\text{C}$	x	$C_n, \text{mA}\cdot\text{год/г}$	$E_n, \text{Вт}\cdot\text{год/кг}$
600	0,33	730	325
650	0,36	800	445
700	0,39	866	575
750	0,51	1138	690
800	0,46	1025	779
850	0,44	984	977
900	0,27	593	643
950	0,26	571	500
1000	0,24	545	553
1050	0,39	877	754
1100	0,37	835	547

Співставляючи дані низькотемпературної порометрії (табл. 2.3) із поданими в табл. 2.5 результатами, не можна однозначно стверджувати, що існує чітка кореляція між значеннями питомої розрядної ємності і енергії та структурно-морфологічними параметрами ПВМ. Тільки сукупний вплив усіх цих параметрів створює передумови для отримання якомога вищих значень C_n і E_n .

Досліджуючи поведінку пористих електродних матеріалів в електролітах різного типу (апротонних чи водних), необхідно, насамперед, враховувати те, що не вся поверхня матеріалу контактує з електролітом. Така ситуація, перш за все, властива матеріалам, які володіють високорозвиненою мікропористою структурою. Розмір пор та їх розподіл за розмірами для даних матеріалів є тими факторами, які визначатимуть високу енергетичну спроможність ЛДС, сформованих на їх основі.

Для досліджуваних ПВМ спостерігається кореляція між питомою ємністю і середнім розміром пор в діапазоні температур карбонізації 600 , 850°C (табл. 2.3 і 2.5). Підвищення температури карбонізації хоча і призводить до збільшення середнього діаметра пор, яке, очевидно, повинно було б зумовити зростання питомої ємності та енергії, проте взаємозв'язок між цими параметрами стає протилежним.

Таким чином, за вказаних температур карбонізації величина питомої поверхні і об'єму пор сильніше впливає на енергоємні параметри ЛДС на основі ПВМ, ніж розмір пор. Винятком є матеріали, отримані при 1050 і 1100°C, для яких питома ємність зростає. Така поведінка зумовлена, насамперед, структурними змінами у ПВМ, що відбуваються за високих температур. Зокрема, сюди можна віднести ущільнення вуглецевої матриці, формування мікрообластей із впорядкованою шаруватою структурою (такі області є розупорядковані одна відносно, оскільки ПВМ, отримані із твердофазного прекурсору, належать до класу твердих ВМ) і первинних кластерів графіту.

З'ясуємо, яку частку становить значення питомої ємності на початковому етапі впровадження йонів літію ($e_{поч} = C_{поч} / C_n \times 100\%$) і на плато ($e_{плато} = C_{плато} / C_n \times 100\%$) від загальної ємності. Через $C_{поч}$ позначено ємність, затрачену в діапазоні напруг 2,8 , 0,5 В, $C_{плато}$ – ємність, затрачену за напруг, менших 0,5 В (табл. 2.6).

Очевидно, що вибір значення розрядної напруги 0,5 В, за якої відбувається перехід від одного розрядного режиму до іншого, є дещо умовним. Проте, такий підхід дозволить встановити, який із структурно-морфологічних параметрів ПВМ (загальна площа поверхні, поверхня мікро- чи мезопор, об'єм пор чи середній діаметр пор) є відповідальним в найбільшій мірі за перебіг електрохімічних процесів в досліджуваних матеріалах.

Таблиця 2.6

Розподіл ємності в електрохімічній системі на основі ПВМ

$t, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\text{поч}}, \%$	$\epsilon_{\text{плато}}, \%$
600	39	61
650	37	63
700	30	70
750	28	72
800	45	55
850	53	47
900	54	46
950	52	48
1000	55	45
1050	48	52
1100	34	66

Згідно результатів проведеного аналізу можна стверджувати, що величина питомої поверхні ПВМ задовільно корелює із значенням параметра $\epsilon_{\text{поч}}$. Можна вважати, що у вказаному діапазоні напруг електрохімічні процеси в ЛДС пов'язані з перебігом реакцій на межі розділу ПВМ / електроліт. Підтвердженням цього є хід розрядних кривих – тангенс кута нахилу кривої до осі C_n характеризує швидкість протікання електрохімічної реакції. Оскільки рухливість йонів літію в електроліті є більшою за їх рухливість в ПВМ, а дифузійні обмеження відсутні, то очевидно, що саме на межі розділу двох фаз електрохімічні процеси будуть відбуватися найшвидше. У процесі впровадження йонів літію в ПВМ вони будуть електростатично взаємодіяти з раніше впровадженими йонами літію, а також зазнавати впливу зі сторони вуглецевої матриці. Як наслідок, процес електрохімічного впровадження буде характеризуватися меншою швидкістю; йому відповідає майже горизонтальна ділянка на розрядній кривій. Між іншими структурно-морфологічними параметрами ПВМ та величиною $\epsilon_{\text{поч}}$ взаємної кореляції не спостерігається.

Також немає однозначного взаємозв'язку між даними параметрами і параметром $\epsilon_{\text{плато}}$. Слід очікувати, що значення параметра $\epsilon_{\text{плато}}$ не буде

залежати від величин, які характеризують властивості поверхні матеріалу. Це обумовлено тим, що перебіг електрохімічних процесів за напруг нижче 0,5 В пов'язаний із впровадженням йонів літію в структуру частинок ПВМ, а поверхня матеріалу при цьому не відіграє визначальної ролі. При співставленні температурної залежності параметра $\varepsilon_{\text{плато}}$ (табл. 2.6) і температурної залежності розмірів нанокластерів, з яких сформовано ПВМ (табл. 2.2), існує відповідність між даними характеристиками.

Аналізуючи отримані результати, можна стверджувати, що процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ носить стадійний характер. На початковому етапі відбуваються процеси на межі розділу ПВМ / електроліт, після чого йони літію інтеркалюють в частинки ПВМ.

2.3.2. Потенціодинамічний аналіз процесу впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал.

Використовуючи метод потенціодинамічного аналізу (циклічної вольтамперометрії), можна отримати детальнішу інформацію про перебіг електрохімічних процесів, що протікають в ЛДС на основі ПВМ. Даний метод належить до основних динамічних методів, за допомогою якого можна вивчати електродні процеси. Зокрема, при його застосуванні можна отримати дані про величину зарядної / розрядної ємності, що споживається при циклюванні джерела струму, ступінь оборотності електрохімічних процесів і потенціали окисно-відновних реакцій [38].

Циклічні вольтамперограми отримували, використовуючи амплітудно-частотний аналізатор Autolab, оснащений модулем GPES, в діапазоні напруг 3,3 , 0,01 В за кімнатної температури. Швидкість сканування становила 0,5 мВ/с.

Як слідує із результатів проведених досліджень, вольтамперограми першого циклу заряду / розряду ПВМ, отриманих за різних температур карбонізації, суттєво відрізняється (рис. 2.20).

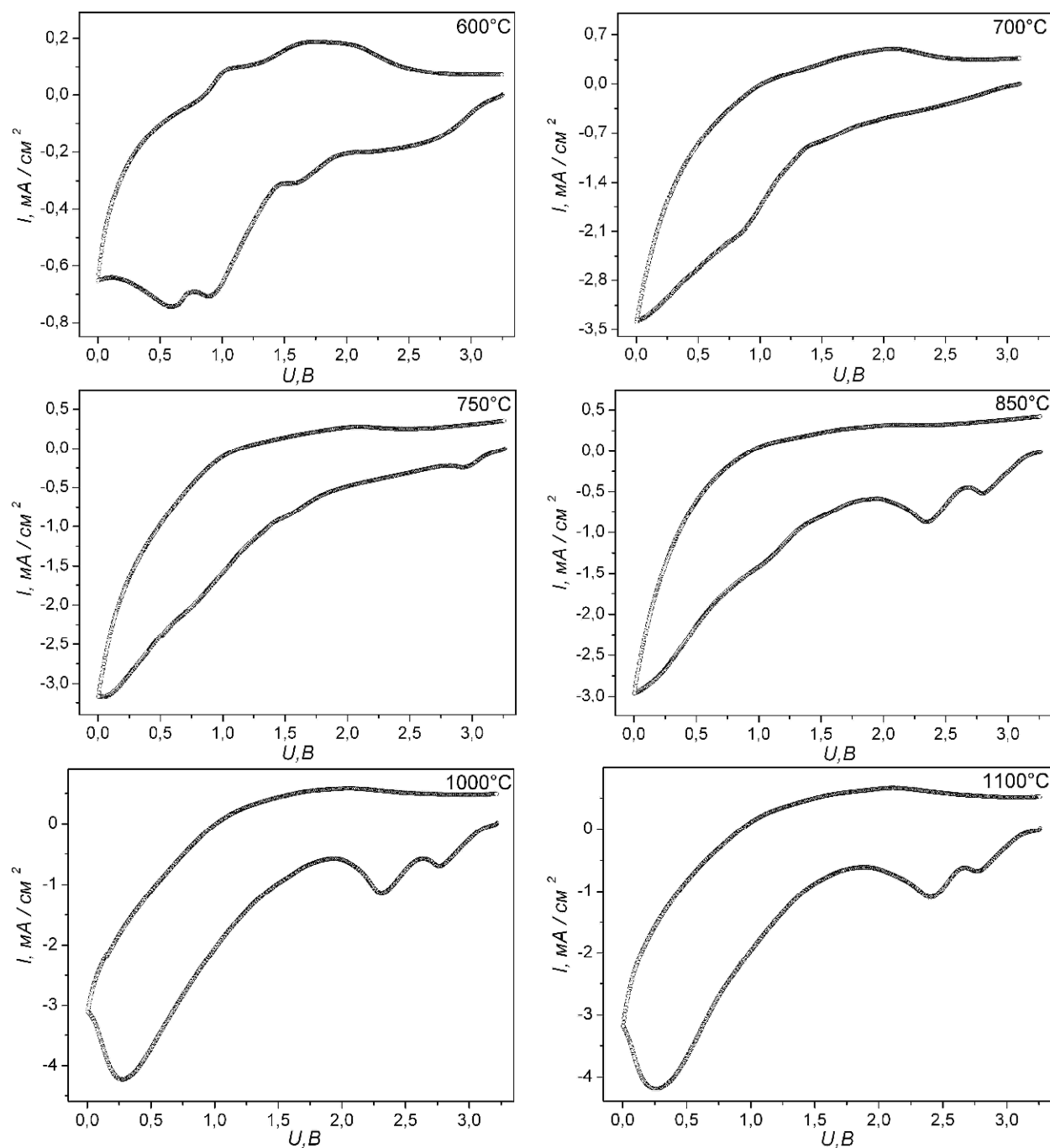


Рис. 2.20. Вольтамперограми першого циклу заряду / розряду ПБМ, отриманих за різних температур карбонізації.

Під час першого розряду електрохімічної системи на основі досліджуваних матеріалів відбувається декомпозиція розчинника і формуванням на поверхні електродного матеріалу ПТШ. За даними роботи [285], в якій проводилося дослідження процесу інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у ВОПГ з використанням методу циклічної вольтамперометрії, утворення ПТШ зумовлене інтеркаляцією сольватованих йонів літію в

матеріал за напруг, менших 1 В, і відновлювальним розпадом розчинника на поверхні графітового електроду.

Результатами Х-променевого дифрактометричного аналізу підтверджують формування ПТШ на поверхні досліджуваних матеріалів. На дифрактограмі ПВМ після першого розряду в околі 38,6 та 44,9° спостерігаються піки, які відповідають фазі LiF (фаза володіє кубічною симетрією, просторова група $Fm\bar{3}m$) (рис. 2.21).

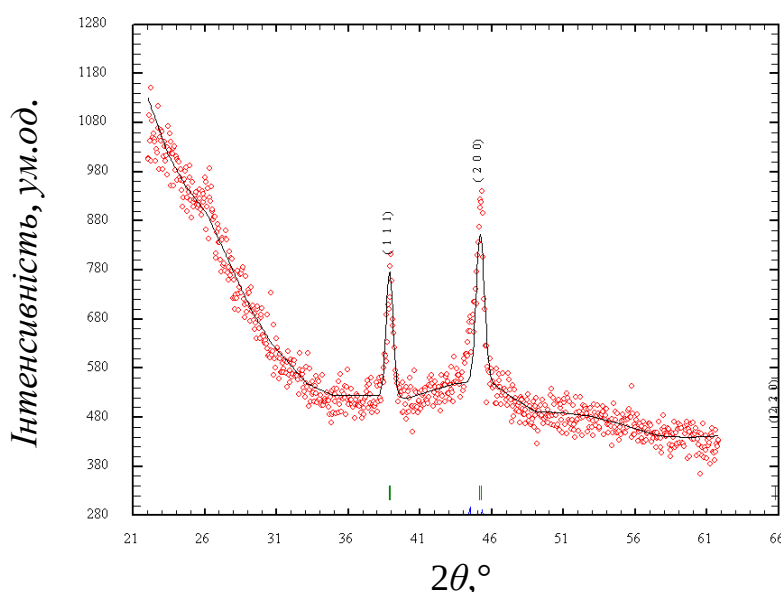


Рис. 2.21. Дифрактограма ПВМ, інтеркальованого йонами літію.

Досліджувані ПВМ не належать до класу м'яких вуглеців або високоорієнтованих графітових матеріалів, яким властиве сильне впорядкування графенових шарів. Проте, можна припустити, що процес електрохімічного впровадження в

них йонів літію буде описуватися тими ж реакціями. Зокрема, на вольтамперограмі першого розряду ЛДС на основі зразка, отриманого при 600°C, зафіксовано два максимуми в околі напруг 0,88 і 0,57 В, які аналогічні максимумам, отриманим у роботі [285].

Збільшення температури карбонізації до 700°C зумовлює поступове злиття цих піків в один; також відбувається різке зростання катодного струму за напруг, менших 1 В. Зростання температури до 750°C викликає появу на катодній вітці малоінтенсивного піку площею 0,4 мКл в околі 2,92 В, його ріст (4,6 мКл, $t = 800^\circ\text{C}$) і розщеплення на два піки з максимумами при 2,81 і 2,35 В площею 6,5 і 30 мКл відповідно ($t = 850^\circ\text{C}$). Розташування даних піків не міняється при подальшому збільшенні температури, а тільки відбувається зміна його інтенсивності. Поряд з наявними з'являється новий достатньо

інтенсивний пік в околі 0,3 В (його інтенсивність залежно від температури карбонізації змінюється від 135 до 165 мКл).

Таким чином, зміни структури і морфології ПВМ внаслідок збільшення температури карбонізації зумовлюють хід вольтамперометричних кривих. На основі отриманих результатів було запропоновано наступну модель перебігу електрохімічних процесів при першому розряді ЛДС на основі ПВМ. Незалежно від температури карбонізації для всіх зразків відбуваються два електрохімічні процеси, пов'язані із формуванням на поверхні матеріалу ПТШ, що володіє йонною провідністю, і впровадженням йонів літію в структуру ПВМ. Формування ПТШ відбувається у досить широкому діапазоні напруг. Зокрема, для низькотемпературних ПВМ ($t < 750^{\circ}\text{C}$) він починається за напруг менше 2 В, а для високотемпературних ПВМ ($t \geq 750^{\circ}\text{C}$) максимуми на розрядній кривій, що відповідають за цей процес, починають з'являтися вже при $U < 3$ В. Оскільки процес формування сполук впровадження Li_xC може відбуватися паралельно із формуванням ПТШ, тому виділити на розрядній кривій ділянку, що відповідає за електрохімічне впровадження йонів літію, досить важко. На основі даних гальваностатичних досліджень (пункт 2.3.1) можна вважати, що сполуки впровадження Li_xC формуються за напруг, менших 0,5 В.

Слід зазначити, що електрохімічне впровадження йонів літію в ПВМ є необоротним (рис. 2.22). При подальшому циклюванні, зокрема, на другому і третьому циклах на розрядних кривих поряд із зникненням піків зменшується кількість заряду, який переноситься в системі під час електрохімічних процесів (рис. 2.23, а).

За даними роботи [286] до основних причин необоротного споживання заряду можна віднести:

- відновлення функціональних груп, що присутні на поверхні частинок вуглецю ($U = 3$, 0,8 В);
- формування ПТШ внаслідок розпаду електроліту ($U = 0,8$, 0,2 В);
- побічні реакції, пов'язані із корозією сполуки Li_xC_6 , які також вносять свій вклад у ріст ПТШ.

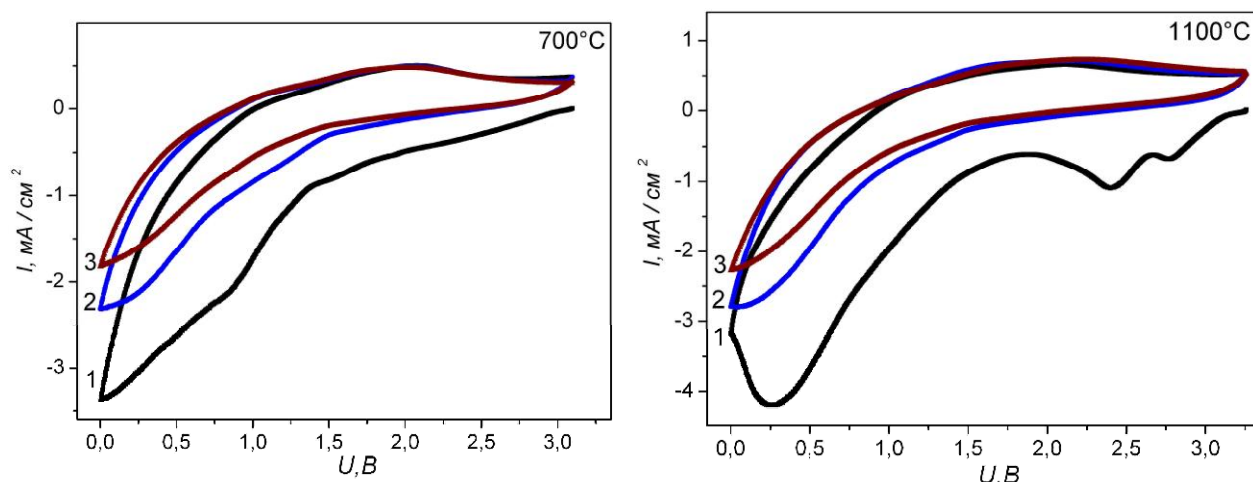


Рис. 2.22. Потенціодинамічні криві перших трьох зарядних / розрядних циклів ПВМ (цифра біля кривої вказує номер циклу).

Для даного випадку перш за все це стосується процесу формування ПТШ, під час якого затрачається основна частка заряду, перенесеного при першому розряді. Зокрема, для всіх ПВМ після першого циклу необоротна ємність перевищує 80 %, тоді як після другого циклу її величина зменшується до 50 %.

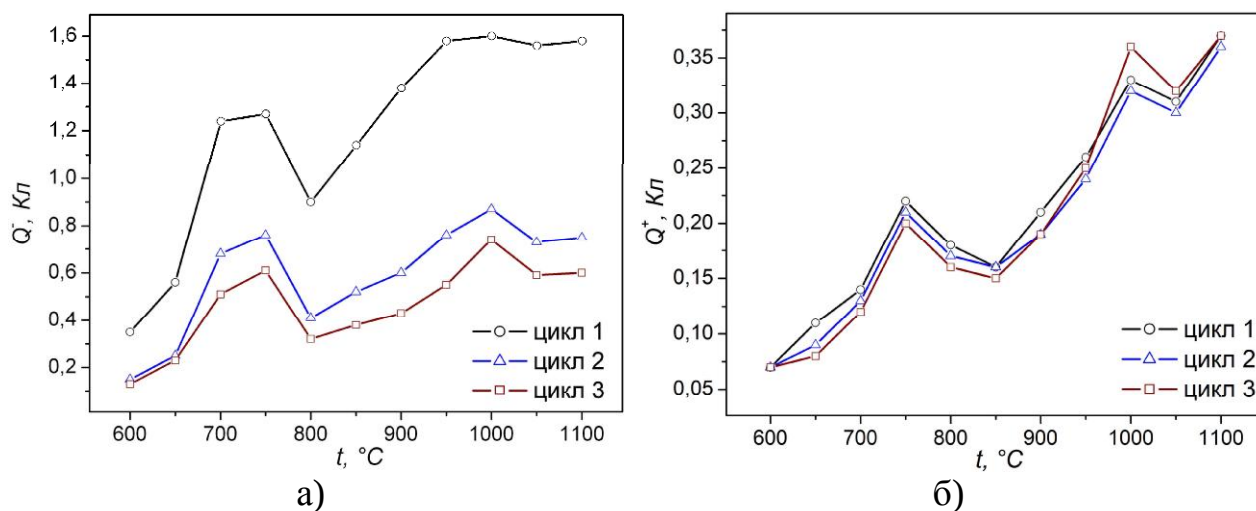


Рис. 2.23. Температурна залежність кількості перенесеного заряду через електрохімічну систему при розряді (а) і заряді (б).

Такий результат свідчить про те, що формування ПТШ не завершується при першому розряді, а відбувається і при подальшому циклюванні. Слід зазначити, що електрохімічна система на основі ПВМ, отриманого при

750°C, володіє мінімумом необоротної ємності, що у поєднанні з результатами гальваностатичних досліджень (табл. 2.5), доводить перспективність застосування даного матеріалу як електроду ЛДС.

Значення зарядної ємності впродовж перших трьох циклів заряду / розряду залишається практично незмінним (рис. 2.23, б). Таку поведінку можна пов'язати із оборотним електрохімічним процесом формування сполук впровадження згідно реакції $C + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xC$.

Додаткова інформація про перебіг електрохімічних процесів може бути отримана на основі методу спектроскопії електрохімічного імпедансу (CEI) [287]. Із цією метою для дослідження був вибраний ПВМ, отриманий за температури карбонізації 750°C, ЛДС на основі якого володіє максимальною питомою ємністю.

2.3.3. Кінетика електрохімічного впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал.

Властивості багатьох систем, насамперед електрохімічних, досить зручно вивчати за відгуком системи на зовнішню дію (у найпростішому випадку синусоїдальний сигнал) [287]. У цьому випадку найбільш доцільним для вирішення даної задачі є застосування методу CEI. Основною перевагою даного методу є можливість проводити вимірювання в широкому діапазоні частот ($\nu = 10^{-3} \div 10^6$ Гц). При структурному моделюванні процесів, які протікають в системі внаслідок зовнішнього збурення, використовується системний підхід: досліджуваний об'єкт подається у вигляді еквівалентної електричної схеми (ЕЕС), яка містить в собі елементи, що описують перебіг електронно-йонних процесів на межі розділу електрод / електроліт і всередині електродного матеріалу.

Імпедансні дослідження проводили на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab (Нідерланди), оснащеному модулем FRA-2, в діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц. Значення елементів ЕЕС, які моделюють процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ, визначали, мінімізуючи

середньоквадратичне відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого з використанням програми ZView-2.

Цілком очевидно, що кінетика процесу електрохімічного впровадження йонів літію у ПВМ буде визначати як вигляд імпедансного спектру (чи діаграми Найквіста), так і вибір ЕЕС, прийнятної для конкретного ступеня інтеркаляції x [288].

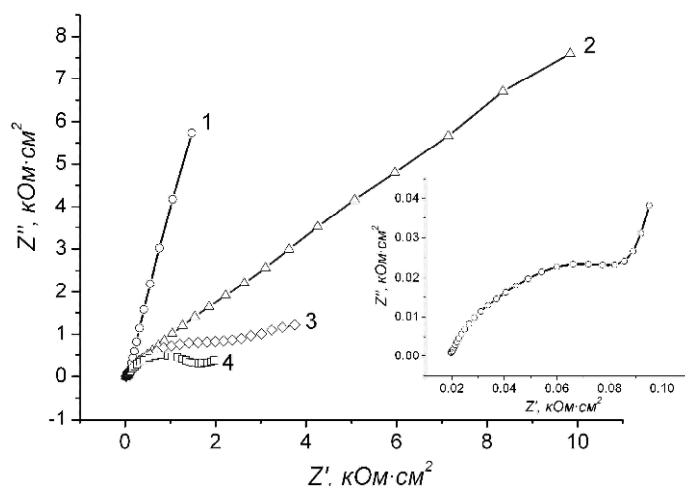


Рис. 2.24. Діаграми Найквіста електрохімічної системи на основі ПВМ: 1 – $x = 0,025$; 2 – $x = 0,078$; 3 – $x = 0,112$; 4 – $x = 0,141$ (вставка – високочастотна ділянка діаграми при $x = 0,025$).

Перед тим як здійснити кількісний опис імпедансних залежностей (рис. 2.24), проаналізуємо якісні зміни діаграм Найквіста, які спричинені зростанням ступеня впровадження x .

Із даного рисунка слідує, що у високочастотній ділянці спектру діаграма Найквіста має вигляд прямої лінії і проходить під кутом близько 45° до дійсної осі Z' .

При дослідженні процесів інтеркаляції йонів літію у ВМ, у всіх випадках високочастотну дугу співставляють із утрудненим масопереносом у ПТШ, що володіє літій-катіонною провідністю [289, 290]. Подолання цього шару йонами літію відбувається за дифузійним механізмом. Середньочастотна ділянка спектру має форму пониженого напівкола, радіус якого зростає при збільшенні параметра x . Поява цієї дуги зумовлена утрудненим перенесення заряду через межу розділу електрод / електроліт. Для всіх випадків у діапазоні низьких частот на спектрі присутня лінійна ділянка, яка характеризується різним кутом нахилу до дійсної осі і змінюється із “квазівертикальної” (ємнісної) лінії в дифузійну (кут нахилу $\sim 45^\circ$) при зростанні x . Цю ділянку спектру ототожнюють із накопиченням

електричного заряду в об'ємі інтеркалату і сповільненою дифузією “гостьових” частинок в матеріал-“господар”.

Робити попередні висновки про можливий перебіг процесів в електрохімічній системі на основі ПВМ можна, проводячи якісний аналіз діаграм Найквіста (рис. 2.24), який дає можливість простежити зміну залежності $Z'' = f(Z')$. Із отриманих діаграм слідує, що процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ може бути умовно розділений на 4 стадії. Перша стадія відбувається за умови $0 < x < 0,078$ і описує накопичення (адсорбцію) йонів літію на поверхні ПВМ, що супроводжується розпадом електроліту і початком формуванням ПТШ. Згідно [291] ПТШ формується солями, карбонатами чи фторидами та оксид-гідроксидами літію. Ці процеси є результатом побічних електрохімічних реакцій, що відбуваються на межі розділу електрод / електроліт. На другій і третій стадії вся поверхня ПВМ покривається ПТШ ($0,078 \leq x < 0,141$); одночасно відбувається ріст цього шару за товщиною та його трансформація до повного розрядження електрохімічного елемента. При $x > 0,141$ поряд із процесами на поверхні за рахунок інтеркаляції йонів літію в ПВМ відбувається формування фаз впровадження Li_xC (4 стадія). Зазначимо, що першим трьома стадіями на залежності $U = f(x)$ відповідає діапазон напруг 3,6 , 0,8 В, на якому розрядна напруга різко зменшується. За нижчих напруг розрядна крива стає більш пологою і переходить в горизонтальне плато.

Зрозуміло, що запропонований поділ на вказані стадії є дещо умовним. Проте проведений якісний аналіз зміни імпедансних спектрів при зростанні ступеня впровадження дозволив підібрати ЕЕС, які відображають реальний перебіг електрохімічних процесів у досліджуваній системі. Застосування запропонованих ЕЕС при всіх значеннях x дозволило із прийнятною точністю наблизити експериментальний спектр до розрахункового. Зокрема, коефіцієнт Крамерса-Кронінга не перевищував $5 \cdot 10^{-4}$, а відмінність експериментальних і модельних кривих – 10 %.

Для моделювання електрохімічних процесів, які відбуваються на стадії 1 була запропонована ЕЕС (рис. 2.25, а), в якій елемент R_{el} відповідає за опір електроліту, ланка $CPE_1 \parallel R_1$ характеризує процес перенесення заряду через межу розділу електроліт-ПТШ, ланка $C_2 \parallel R_2$ – через межу розділу електроліт-ПВМ (елемент C_2 – ємність ПЕШ, який формується йонами літію на даній межі розділу, R_2 – опір перенесення заряду через межу).

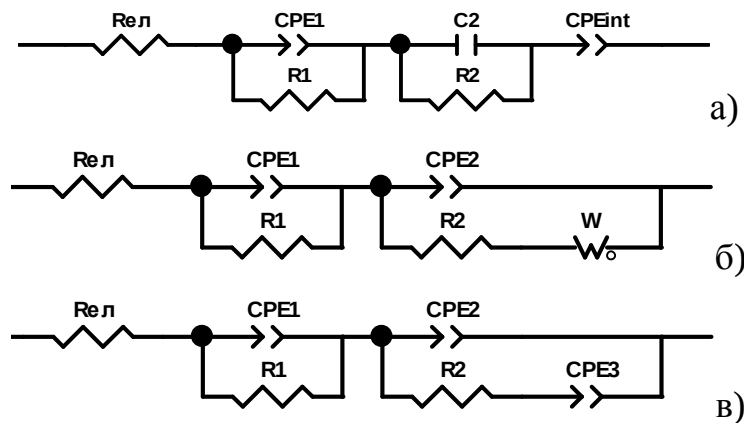


Рис. 2.25. ЕЕС, що відображають процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ.

У діапазоні низьких частот спектр імпедансу Li_xC -електроду моделюється послідовним включенням в схему інтеркаляційної ємності CPE_{int} . За результатами розрахунків параметрів елементів ЕЕС, елемент CPE_1 є елементом дифузійного

типу, а CPE_{int} – ємнісного. Підтвердженням цього є значення параметра CPE_P , яке є близьким до 0,5 для першого елемента і 0,9 для другого. Параметр CPE_P , що входить у формулу для обчислення елемента постійної фази $Z_{CPE} = CPE_T^{-1} \times (j\omega)^{-CPE_P}$, враховує фазове відхилення і, відповідно, тип процесу, що моделюється. При $CPE_{1P} \leq 1$ він характеризує ємнісну поведінку системи, при $CPE_{1P} \approx 0,5 \pm 0,1$ – дифузійну. Слід зауважити, що на даний час фізичний зміст елемента CPE залишається не до кінця визначеним. У загальному вигляді він розглядається як результат дифузії до нерівно доступної або фрактальної поверхні, якій приписується дробова розмірність [292], або як накопичення заряду на цій поверхні. В останньому випадку отримується спотворена ємність. Саме в такій формі елемент CPE представляється в більшості публікацій. Часто цю властивість поверхні ототожнюють із шорсткістю.

Збільшення ступеня інтеркаляції x зумовлює зміну форми діаграм Найквіста, що, в свою чергу, призводить до зміни ЕЕС. За умови $x = 0,078$,

коли вся поверхня ПВМ покривається твердотільною плівкою, елемент C_2 в ЕЕС замінюється елементом постійної фази CPE_2 , а елемент C_{int} – елементом W . Ці елементи відповідно описують дифузійний процес перенесення заряду через межу розчину ПТШ-ПВМ та в електродному матеріалі (рис. 2.25, б). Схема, яка отримала назву узагальненої моделі Рендлса-Ершлера [293], була також використана для моделювання імпедансних спектрів при ступенях інтеркаляції $0,078 < x < 0,141$. За умови $x > 0,141$ у цій схемі імпеданс Варбурга замінюється елементом постійної фази дифузійного типу (рис. 2.25, в).

При досягненні ступеня впровадження $x \geq 0,078$ уся поверхня ПВМ покривається плівкою ПТШ. У цьому випадку заряд переноситься через межу розділу електроліт-ПТШ, ПТШ і межу розділу ПТШ-ПВМ. Вказані процеси повинні відображатися на ЕЕС включенням трьох послідовно з'єднаних $R \parallel C$ (чи $R \parallel CPE$) ланок (модель Войта [293]). Проте, ці процеси частотно не розділені, характеризуються різними, проте близькими сталими часу $t = RC$, тому на діаграмі Найквіста відсутні чітко відокремлені одна від одної три понижені півдуги. Щоб уникнути неоднозначностей при інтерпретації результатів моделювання було використано тільки одну $R_1 \parallel CPE_1$ -ланку (рис. 2.25, б, в), в якій опір R_1 є сумою опорів всіх меж розділу $R_1 = R_{\text{с}} + R_{\text{п}} + R_{\text{м}}$, елемент CPE_1 відображає їх ємність (згідно моделювання при зміні x від 0,078 до 0,435 параметр CPE_{1p} знаходиться в діапазоні 1 , 0,8, що свідчить про ємнісну поведінку елемента CPE_1).

На необхідність введення елемента CPE_1 вказують результати малокутового розсіяння Х-променів і низькотемпературної порометрії (розділ 2, пункт 2.1), згідно з якими ПВМ характеризується фрактальною розмірністю.

Враховуючи правильність підбору ЕЕС і відповідність елементів схеми реальним фізичним процесам, було досліджено еволюцію елементів ЕЕС в часі при зміні рівноважного електродного потенціалу в ЛДС на основі

досліджуваного зразка. Формування на поверхні частинок вуглецю плівки ПТШ та її ріст зумовлює монотонне нелінійне зростання опору R_1 за рахунок збільшення його геометричних розмірів. Зменшення параметра CPE_1 зумовлене як збільшенням товщини ПТШ, так і поступовим блокуванням поверхні матеріалу плівкою ПТШ, що, у свою чергу, утруднює доставку йонів літію до його поверхні (рис. 2.26, а). Збільшення розмірів ПТШ підтверджується даними дифрактометричного аналізу (рис. 2.27). Інтенсивність піків, які відповідають основній складовій ПТШ (сполуці LiF), збільшується при зростанні ступеня впровадження x .

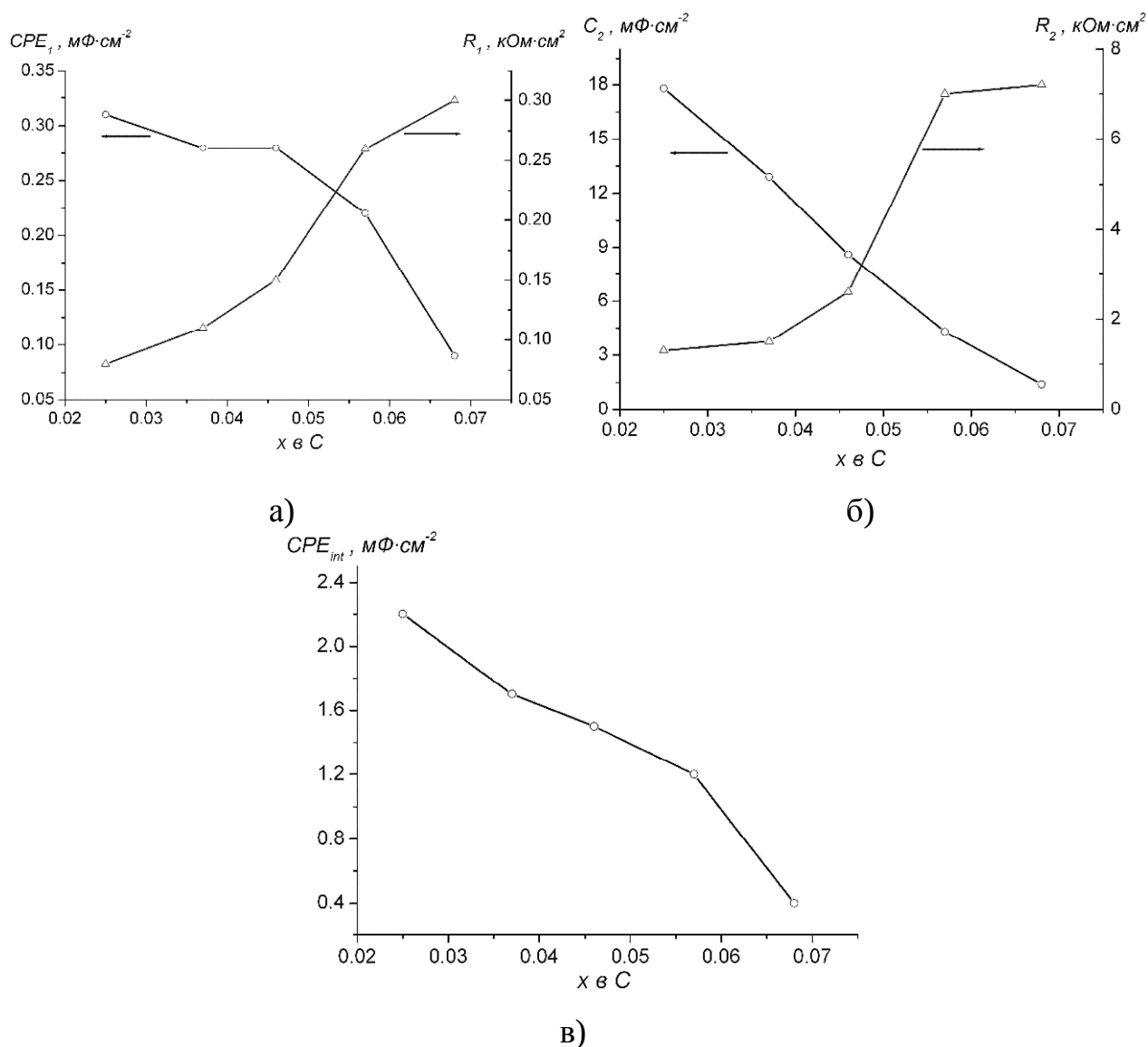


Рис. 2.26. Зміна параметрів ЕЕС на першому етапі впровадження йонів літію в ПВМ.

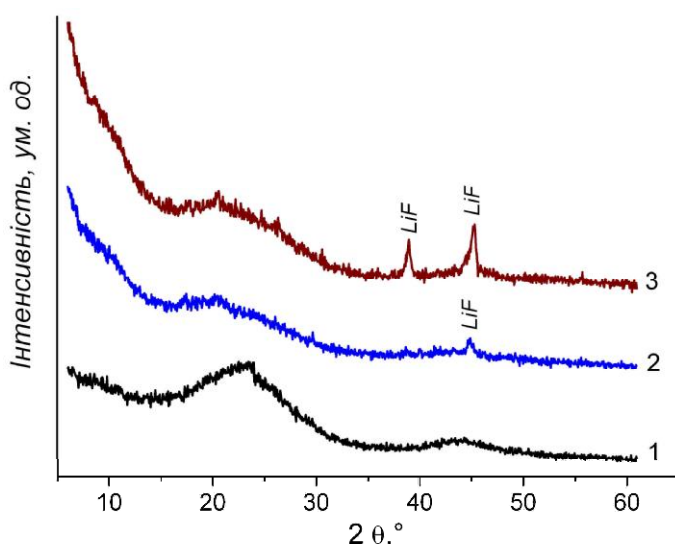


Рис. 2.27. Дифрактограми ПБМ, отриманого за температури 750°C, при різних ступенях інтеркаляції: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,078$; 3 – $x = 0,435$.

Параметри, які відповідають за процес перенесення заряду через межу розділу електроліт-ПБМ, також зазнаватимуть змін (рис. 2.26, б). Зменшення площі контакту електроліту з вуглецем за рахунок формування ПТШ призводить до зменшення ємності ПЕШ C_2 , а впровадження “перших” йонів літію у частинки вуглецю створює електростатичний

бар’єр при впровадженні наступних йонів, внаслідок чого опір R_2 різко зростає. Зменшення інтеркаляційної псевдоємності CPE_{int} зумовлене тим, що чим раз тим більша частина впроваджених у ПБМ йонів літію беруть участь у формуванні ПТШ, тим самим зменшуючи його вміст у приповерхневих шарах частинок вуглецю (рис. 2.26, в). Після завершення першої стадії впровадження йонів літію у ПБМ (ЕЕС на рис. 2.25, а), вся поверхня електродного матеріалу покривається ПТШ.

З’ясуємо, яким чином змінюються параметри елементів ЕЕС (рис. 2.25, б, в) при подальшому збільшенні ступеня впровадження x . Елемент CPE_1 , який при $x \geq 0,078$ є елементом ємнісного типу, монотонно зменшується (рис. 2.28, а), що відображається залежністю $C = \epsilon \epsilon_0 S/d$ (S , d і ϵ – відповідно площа, товщина і діелектрична проникність ПТШ, ϵ_0 – електрична стала). Найбільше змінюється серед цих величин товщина ПТШ, яка збільшується при зростанні ступеня впровадження, а його площа і діелектрична проникність залишаються незмінними. Незначне відхилення даного параметра від залежності $CPE_1 = f(1/d)$, найбільш ймовірно, зумовлене процесами, що відбуваються при формуванні ПТШ – його

локальним руйнуванням і наступним “заліковуванням”. Вказані процеси будуть також впливати на значення елемента R_1 , який відображає опір цього шару (рис. 2.28, а). Із рисунка слідує, що збільшення товщини ПТШ зумовлює зростання його опору R_1 , що описується рівністю $R = r d / S$ (ρ – питомий опір ПТШ). При $x > 0,13$ опір R_1 майже не змінюється, що вказує на стабілізацію структури і властивостей цього шару.

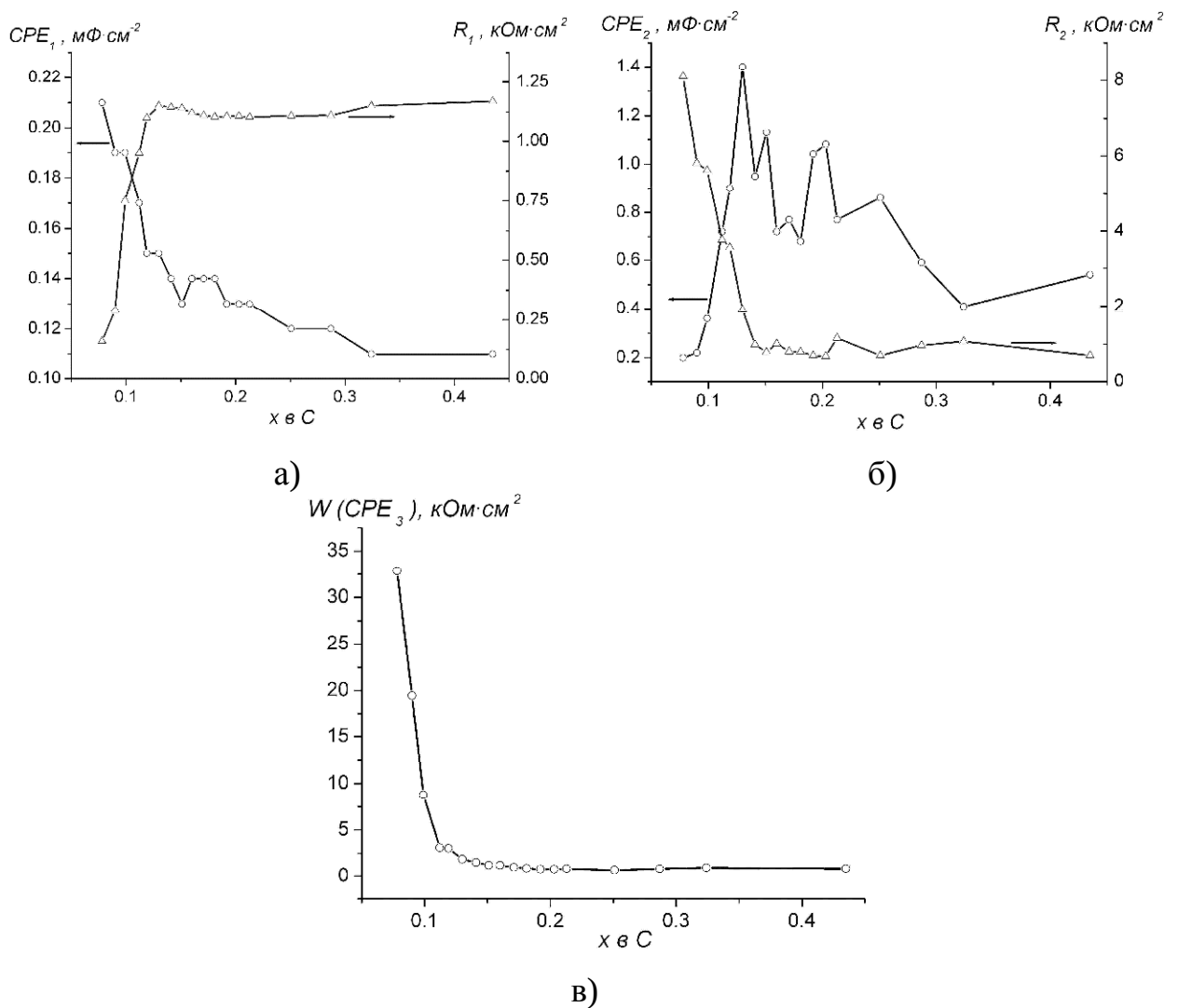


Рис. 2.28. Зміна параметрів ЕЕС на другому і третьому етапах впровадження йонів літію в ПБМ.

Складнішою для пояснення є поведінка залежності $CPE_2 = f(x)$. Як зазначалося вище, даний елемент відповідає за дифузійний процес перенесення заряду через межу розділу ПТШ-ПБМ. За умови $x \leq 0,13$

товщина ПТШ збільшується, внаслідок чого збільшується опір перенесенню заряду. Зміни об'єму електродного матеріалу за рахунок впровадження йонів літію в частинки ПВМ призводять до часткового руйнування ПТШ і, як наслідок, флуктуацій параметра CPE_2 при збільшенні x . Значення елемента R_2 , який відображає опір перенесення заряду в частинках ПВМ, за рахунок утворення каналів провідності в активному матеріалі зокрема і збільшення електронної складової провідності електродного матеріалу загалом, при $x \approx 0,141$ різко зменшується, а потім практично не змінюється, що вказує на стабілізацію процесу впровадження йонів літію в структуру ПВМ за рахунок формування неперервного ряду нестехіометричних фаз впровадження Li_xC . Такий результат підтверджується також зміною параметра W (чи CPE_3), який відповідає за дифузійні обмеження щодо перенесення заряду в частинках ПВМ (рис. 2.28, в).

Щоб з'ясувати особливості кінетики процесу електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ, була використана методика визначення коефіцієнта електростимульованої дифузії [287]. Даний параметр володіє міграційною природою і зумовлений прикладанням до досліджуваної системи змінного електричного поля певної амплітуди. Надалі будемо називати його просто коефіцієнтом дифузії. Дифузійний імпеданс можна представити у вигляді імпедансу Варбурга Z_w як суму однакових між собою частотно незалежних дійсної та уявної складових опор, фазовий зсув між якими близький до 45° [293]:

$$Z_w(j\omega) = s (j\omega)^{-0,5} = s \omega^{-0,5} (1 - j), \quad (2.16)$$

де s – коефіцієнт Варбурга, ω – частота, j – уявна одиниця.

У діапазоні низьких частот процес електрохімічного впровадження описується в термінах напівбезкінечної дифузії. За даних умов коефіцієнт дифузії D йонів літію можна обчислити як

$$s = \frac{RT}{n^2 F^2 A c_{Li} \sqrt{2D}}, \quad (2.17)$$

де A – геометрична площа електроду; c_{Li} – молярна концентрація йонів літію, що переносяться через електроліт і впроваджуються в об’єм електродного матеріалу чи знаходяться на його поверхні; n – число перенесених електронів; F – число Фарадея; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

Величину коефіцієнта Варбурга σ розраховували за нахилом лінійної частини залежності $Z\Phi = f(\omega^{-1/2})$ (рис. 2.29).

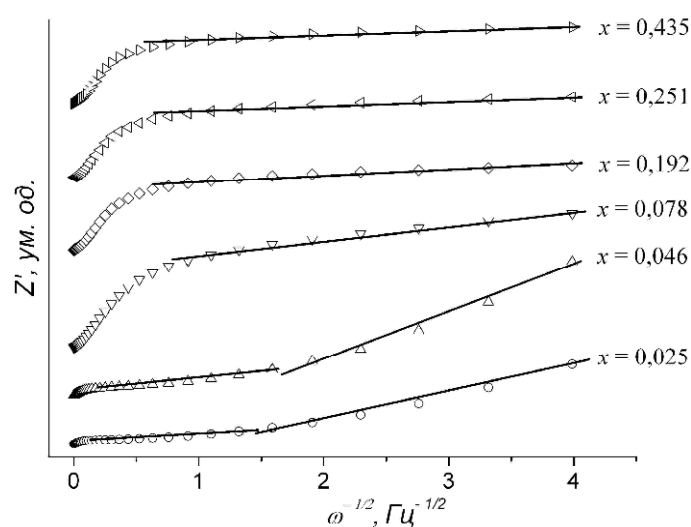


Рис. 2.29. Залежності $Z\Phi = f(\omega^{-1/2})$ ПВМ за різних значень ступеня впровадження x .

Як слідує з даного рисунка, при $x < 0,078$ низько-частотна вітка залежності $Z\Phi = f(\omega^{-1/2})$ містить дві лінійних ділянки, що свідчить про існування двох кінетичних процесів, які характеризуються різними сталими часу. Цими процесами є електродифузійне перенесення йонів літію у частинках ПВМ, на

поверхні яких ще не сформована плівка ПТШ, і аналогічний процес, що відбувається у самій плівці. Цілком очевидно, що дані процеси будуть характеризуватися різними коефіцієнтами дифузії. При $x = 0,078$ на залежності $Z\Phi = f(\omega^{-1/2})$ за низьких частот спостерігається тільки одна прямолінійна ділянка, що свідчить про покриття всієї поверхні ПВМ плівкою ПТШ. При подальшому збільшенні ступеня впровадження x вигляд даної залежності суттєвим чином не змінюється. Змінюється тільки кут нахилу прямолінійної ділянки до осі $\omega^{-1/2}$, що викликає зміну коефіцієнта Варбурга σ і, в свою чергу, коефіцієнта дифузії D .

Аналіз залежності $D = f(x)$ (рис. 2.30) свідчить про монотонний спад коефіцієнта дифузії при збільшенні ступеня впровадження як на початковій

стадії процесу ($0,025 < x < 0,078$), коли на поверхні ПВМ співіснують ділянки, вільні від плівки ПТШ ($D_1 = 2 \cdot 10^{-8}$, $4 \cdot 10^{-11}$ см²/с – крива 1), та покриті нею ($D_2 = 1 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-11}$ см²/с – крива 2), так і при $x \geq 0,078$, коли поверхня ПВМ повністю покривається пасиваційною плівкою, геометричні розміри якої також збільшуються при зростанні x ($D_3 = 2 \cdot 10^{-11}$, $6 \cdot 10^{-12}$ см²/с – крива 3).

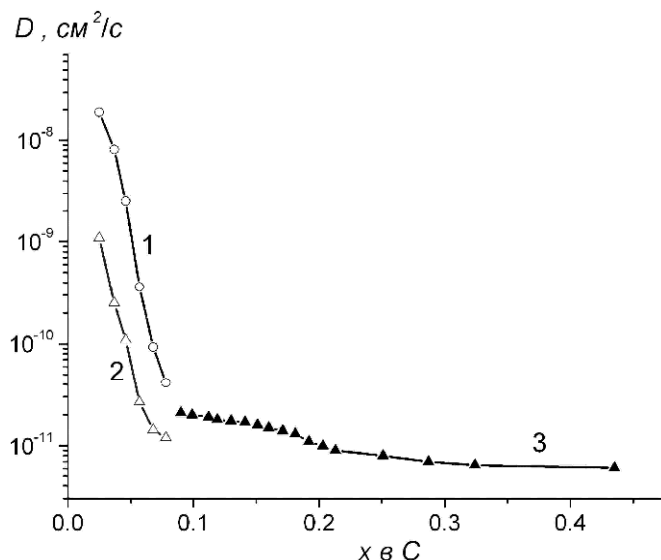


Рис. 2.30. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від величини x при їх впровадженні у ПВМ (1), плівку ПТШ (2) і в структуру ПТШ + ПВМ (3).

ПВМ, електростатична взаємодія яких утруднює процес подальшої інтеркаляції. Деяке зменшення параметра D_3 , що відображається кривою 3 на рис. 2.30, вказує на стабілізацію процесу електрохімічного впровадження йонів літію в електродний матеріал.

Як зазначалося вище, дифузійні процеси в електродному матеріалі стимулюються електричним полем. У цьому випадку, використовуючи рівняння Ейнштейна $D = kT\mu/q$ (де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, μ – рухливість носіїв заряду, q – величина заряду), можна оцінити значення рухливості йонів літію в електродному матеріалі при їх електрохімічному впровадженні. Зокрема, рухливості йонів літію μ на різних стадіях впровадження становлять $\mu_1 = 7,5 \cdot 10^{-7}$, $1,6 \cdot 10^{-9}$ см²/(В·с) – крива 1,

Слід зауважити, що параметр D_3 є усередненим значенням, який відображає процеси електростимульованої дифузії йонів літію як у плівці ПТШ, так і в ПВМ. Різке зменшення на 2, 3 порядки значень D_1 і D_2 на початковій стадії електрохімічного процесу відповідає формуванню збагаченого впровадженнями йонами літію приповерхневого шару у

$\mu_2 = 4,3 \cdot 10^{-8}$, $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – крива 2 і $\mu_3 = 8,3 \cdot 10^{-10}$, $2,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – крива 3.

Невисокі значення рухливості йонів літію насамперед обумовлені малою напругою синусоїдального сигналу (5 мВ), яку прикладають до електрохімічної системи, що є однією із основних умов їх дослідження методом CEI [293].

2.3.4. Визначення коефіцієнта дифузії йонів літію методом гальваностатичного переривчастого титрування.

Відсутність достовірної інформації про площу поверхні електродного матеріалу, яка контактує з електролітом, є однією із причин, які призводять до неточностей у визначенні коефіцієнта дифузії йонів літію в матеріалах. При використанні методу CEI для розрахунку коефіцієнта дифузії бралась геометрична площа електроду, що є не зовсім коректно. У зв'язку з цим, щоб уникнути такої неоднозначності і перевірити правильність проведених методом CEI розрахунків, було використано метод гальваностатичного переривчастого титрування (ГСПТ). Даний метод є одним з найточніших методів для визначення коефіцієнта дифузії йонів літію при процесах електрохімічної інтеркаляції / деінтеркаляції в матеріал-“господар” [294, 295]. В його основі лежить процедура хронопотенціометрії, впродовж якої йони літію інтеркалюються (деінтеркалюються) в електродний матеріал при прикладанні невеликого постійного струму обмежений період часу τ , по завершенню якого матеріал характеризується вмістом літію $x \pm \Delta x$ залежно від напрямку струму.

Коефіцієнт дифузії йонів літію в електрод на основі ПВМ можна розрахувати, використовуючи другий закон Фіка для дифузії з граничними умовами. У випадку малих струмів і коротких часових відрізків коефіцієнт дифузії D задається рівністю [294]:

$$D = \frac{4 \alpha n_B V_M}{\rho \epsilon M_B A} \frac{\ddot{\sigma}}{\dot{\epsilon}} \times \frac{\ddot{\sigma}}{\dot{\epsilon}} \frac{DE_s}{\dot{\epsilon} \left(dE_t / d\sqrt{t} \right) \frac{\ddot{\sigma}}{\dot{\epsilon}}}, (\tau < L^2/D) \quad (2.18)$$

де M_B , m_B – молярна маса і маса ПВМ відповідно, V_M – молярний об'єм утвореної сполуки впровадження, A , L – площа і товщина електроду відповідно, dE_t – зміна напруги електрохімічного елемента за прикладеного струму впродовж часу τ , DE_s – величина релаксації напруги за цей час.

У випадку прямолінійної залежності $E = f(t^{-1/2})$ (де E – напруга електрохімічного елемента) рівняння (2.18) спрощується і набуває вигляду

$$D = \frac{4 \alpha n_B V_M}{\rho t \epsilon M_B A} \frac{\ddot{\sigma}}{\dot{\epsilon}} \times \frac{\ddot{\sigma}}{\dot{\epsilon}} \frac{DE_s}{\dot{\epsilon} DE_t \frac{\ddot{\sigma}}{\dot{\epsilon}}}. \quad (2.19)$$

При проведенні розрахунків вважалося, що при зміні вмісту літію у ПВМ молярний об'єм V_M залишається постійним, а можливою його зміною нехтували.

Для того щоб залежність $E = f(t^{-1/2})$ була лінійною, струм розряду становив 10 мкА, час розряду t вибирався рівним 0,3 год, а час релаксації $t_{\text{рел}}$ напруги елемента до сталої величини E_s становив 0,9 год. За вибраних умов елемент розряджався до досягнення максимальної величини ступеня впровадження x . Загальний вигляд одержаної хронопотенціограми є подібний до виду гальваностатичної кривої. Частковий фрагмент даної залежності із зображеними на ньому параметрами, які необхідні для розрахунку коефіцієнта дифузії йонів літію згідно формули (2.19), подано на рис. 2.31.

Проведені методом ГСПТ розрахунки коефіцієнта дифузії йонів літію у ПВМ згідно формули (2.19) при тих же значеннях x , що використовувалися для методу СЕІ, також вказують на суттєве зменшення величини D ($D = 1,5 \cdot 10^{-8}$, $1,3 \cdot 10^{-11}$ см²/с) при збільшенні ступеня впровадження (рис. 2.32). Порівнюючи значення коефіцієнта дифузії, отримані обома методами, бачимо їх співпадіння за порядком величини, що вказує на

правомірність використання обох методик для визначення коефіцієнта електростимульованої дифузії йонів літію в ПВМ.

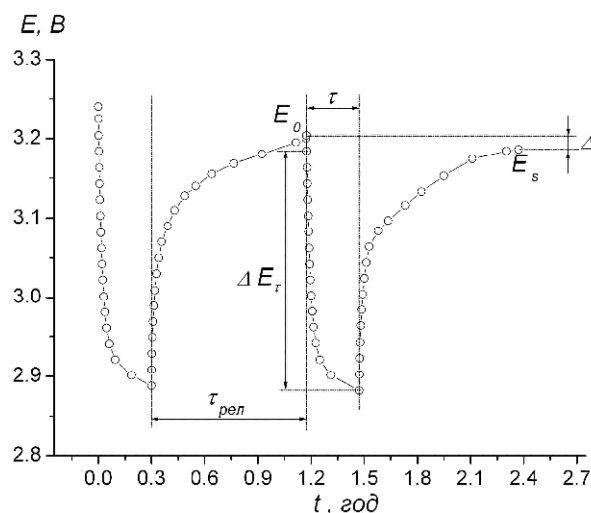


Рис. 2.31. Фрагмент кривої ГСПТ.

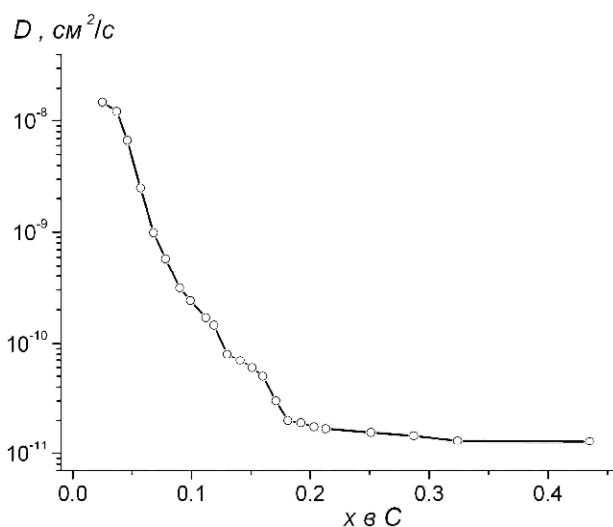


Рис. 2.32. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від величини x .

За даними роботи [264] коефіцієнт дифузії йонів літію залежить від виду ВМ, його кристалічної структури, морфології, ступеня впорядкування і знаходиться в діапазоні $D = 10^{-5}$, 10^{-13} см²/с. Беручи до уваги той факт, що за даними Х-променевої дифрактометрії (пункт 2.1) досліджуваний ПВМ характеризується сильно розупорядкованою структурою, в якій дифузія йонів літію буде утруднена, можна стверджувати, що отримані в даній роботі значення величини D є достовірними і не суперечать літературним даним.

У даному розділі на основі даних Х-променевого дифрактометричного аналізу з'ясовано, що ПВМ, отриманий методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини, володіє сильно розорієнтованою структурою. Збільшення температури карбонізації призводить до появи графітоподібних кластерів розміром 2-3 нм поряд з аморфною фазою. Співставлення результатів МКХР та низькотемпературної порометрії вказує на формування у ПВМ відкритої і закритої пористості. За даними обох методів зразки, отримані за температур карбонізації 600-700°C характеризуються відкритою пористістю. Зростання температури карбонізації призводить до зменшення

частки відкритих пор (67 і 29 % відповідно для ПВМ, отриманих при 800 і 900°C). Процеси графітизації, які найбільш інтенсивно протікають за високих температур (1000-1100°C), призводять до формування закритої пористості матеріалів – частка відкритих пор становить 6,3-3,5 %.

Встановлено, що структура ПВМ на першому структурному рівні утворена масовими фрактальними агрегатами, що сформовані з первинних вуглецевих нанокластерів розміром 3,0-4,8 нм, та поверхневими фрактальними агрегатами. За даними малокутового X-променевого розсіяння ріст температури карбонізації призводить до зменшення розмірності масових фракталів і збільшення розмірності поверхневих фракталів при одночасному зменшенні поверхневої фрактальної розмірності відкритої пористої структури, що свідчить про формування гладкої (нефрактальної) поверхні.

Підвищення температури карбонізації вихідної сировини зумовлює ріст питомої електропровідності ПВМ більш ніж на 6 порядків. Максимум провідності становить $173 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 1100°C, що зумовлено за результатами комбінаційного розсіяння світла збільшенням ступеня графітизації ПВМ – зменшується повна ширина G - і $D1$ -смуг на половині висоти, які відповідають E_{2g} і A_{1g} коливним модам атомів вуглецю з sp^2 -типом хімічного зв'язку.

Процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ у діапазоні напруг 3,2-0,5 В пов'язаний з формуванням ПТШ, який відповідає фазі LiF з кубічною симетрією (просторова група $Fm\bar{3}m$). За напруг, менших 0,5 В, формуються нестехіометричні сполуки впровадження Li_xC згідно реакції $\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}$.

Досліджено кінетику процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію в ПВМ в діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц. Для кожного етапу підібрано ЕЕС, які задовільно моделюють імпедансний спектр у вказаному діапазоні частот, і запропоновано фізичну інтерпретацію для кожного елемента схеми. Розраховано коефіцієнт дифузії йонів літію в електродному матеріалі та проаналізовано його залежність від ступеня інтеркаляції. На початковій

стадії впровадження ($0 < x < 0,078$) коефіцієнт дифузії $D = 10^{-8}$ - 10^{-11} см²/с, а при $x \geq 0,078$ його величина зменшується і при повному літіюванні вуглецевого електроду становить $4 \cdot 10^{-12}$ см²/с. Достовірність результатів підтверджується даними гальваностатичного переривчастого титрування, згідно яких при збільшенні ступеня інтеркаляції коефіцієнт дифузії лежить в діапазоні $1,5 \cdot 10^{-8}$ - $1,3 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

Література до розділу

21, 22, 24, 36, 38, 40, 46, 56, 248-295.

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ НА ОСНОВІ ТЕРМОХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО ТУРБОСТРАТНОГО ВУГЛЕЦЮ

Як слідує із результатів досліджень, наведених у розділі 2, питома ємність ЛДС на основі ПВМ визначається, в першу чергу, кристалічною структурою, морфологією та величиною питомої електропровідності. Для збільшення питомих енергетичних характеристик ЛДС як активні електродні матеріали можна використовувати пористі вуглеці, піддані різним видам фізико-хімічної модифікації та обробки (наприклад, термічна, хімічна, механічна) [296, 297]. Очевидно, що такий підхід зумовить зміни у фізико-хімічних властивостях активного матеріалу і вплине на перебіг процесів електрохімічного впровадження йонів літію в електроди, сформовані на його основі. У зв'язку з цим актуальною є задача встановлення взаємозв'язку між режимами термічної модифікації (температура і час) і хімічної обробки (вид травника) та структурними, морфологічними, електричними та енергоємними параметрами ПВМ.

3.1. Вплив термічної модифікації турбостратного вуглецю на його структурно-морфологічні властивості

Розвинена питома поверхня ВМ є одним із важливих параметрів, що робить його привабливим для використання в ЛДС як електродного матеріалу. При карбонізації вихідної сировини досить важко отримати ВМ з питомою поверхнею понад $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ і загальним об'ємом пор більше $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$, що обумовлює необхідність додаткової модифікації та обробки таких матеріалів.

Щоб збільшити питому поверхню за рахунок видалення із вуглецевої матриці найбільш реакційно-здатних вуглецевих атомів, що взаємодіють із

газифікуючими агентами, та очистити її від домішок, проводили термічну модифікацію ПВМ (надалі вихідного матеріалу), отриманого карбонізацією за температури 750°C. Для цього ПВМ поміщався в камеру, де витримувався впродовж заданого часу в газовому потоці, який являв собою суміш гарячого повітря і аргону. Суміш газів підводилася за допомогою системи подачі газу, яка модифікувалася відповідно до виду реагуючого газу. Після модифікації гази очищалися від смолистих домішок і направлялися у витяжну систему. Вибір режимів термічної модифікації здійснювався на підставі аналізу результатів робіт [258, 260, 298] за температур $t_{\text{мод}}$ 300, 400, 500°C (час модифікації $\tau_{\text{мод}}$ становив 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 і 3 год) та 600°C ($\tau_{\text{мод}}$ становив 0,25; 0,5; 0,75 і 1 год). Менші часи термічної модифікації ПВМ в останньому випадку обумовлені тим, що при заданій температурі подальша термообробка призводить до повного вигорання матеріалу.

Щоб з'ясувати, як впливає стан поверхні ПВМ (зокрема, функціональні групи, домішкові атоми та включення) на процеси електрохімічного впровадження йонів літію у вихідний матеріал, його піддавали хімічній обробці. Вихідний матеріал впродовж доби витримувався за кімнатної температури в середовищі дегідратуючих агентів – нітратній, хлоридній і флуоридній кислотах. Для видалення залишкових реагентів та неорганічних домішок ПВМ відмивався у дистильованій воді до встановлення нейтрального рН. Після відмивання зразки висушували в печі TermoLab СНОЛ 58/350 за температури 120°C впродовж 30 хв.

За результатами досліджень структури термічно модифікованих вуглецевих матеріалів методом малокутового розсіювання Х-променів слідує, що у зразках, модифікованих при 300°C, спостерігається немонотонна зміна параметрів пористої структури (табл. 3.1) [299-301]. Найбільше значення об'єму та площі поверхні пор досягається при термічній модифікації впродовж 1,5 год. При цьому радіус пор зменшується до 1,7 нм. Криві інтенсивності вихідного і модифікованих матеріалів є подібними (рис. 3.1). На даних залежностях спостерігаються лінійні ділянки, нахил яких

знаходиться в межах $1 < n < 3$. Така поведінка вказує на фрактальний розподіл неоднорідностей. У ПВМ формується дрібномасштабна об'ємна фрактальна структура, яка утворена вуглецевими нанокластерами. Розмір нанокластерів можна оцінити за формулою $L_1 \gg 2p/s_2$, де s_2 – нижня межа фрактального режиму за шкалою s .

Таблиця 3.1

Параметри пористої і фрактальної структури вуглецевих матеріалів,
модифікованих при 300°C

$\tau_{\text{мод}},$ год	$Q,$ нм ⁻³	$K_p,$ нм ⁻⁴	$\rho_m,$ г/см ³	w	$S_n,$ м ² /г	$R_p,$ нм	$L_1,$ нм	$L_2,$ нм	D_v	D_s
0	2502	1640	0,71	0,76	469	1,9	7	16	2,4	2,6
0,5	2624	1860	0,59	0,71	785	1,8	7	16	2,7	2,2
1	2657	1800	0,63	0,69	729	1,9	–	–	–	–
1,5	2698	2020	0,63	0,69	805	1,7	8	16	2,5	2,3
2	2670	1920	0,63	0,69	773	1,8	7	25	2,5	2,3
2,5	2679	1880	0,63	0,69	755	1,7	4	21	2,55	2,7
3	2786	1990	0,63	0,69	768	1,8	9	25	2,4	2,7

Поряд з дрібномасштабною структурою, формується грубомасштабна кластерна структура, яка сформована кластерами розміром $L > L_2 \gg 2p/s_1$. Розсіювання від даних кластерів спостерігається в діапазоні $s < s_1$. Нахил лінійної ділянки у цьому діапазоні знаходиться в межах $3 < n < 4$, що вказує про формування фрактальної поверхні грубомасштабних вуглецевих кластерів.

Як слідує із даних табл. 3.1, фрактальна розмірність поверхні кластерів збільшується з часом модифікації вихідного матеріалу. Відсутність лінійних ділянок на кривій інтенсивності розсіювання для зразка, модифікованого впродовж 1 год, ймовірно, свідчить про хаотичний (нефрактальний) розподіл неоднорідностей.

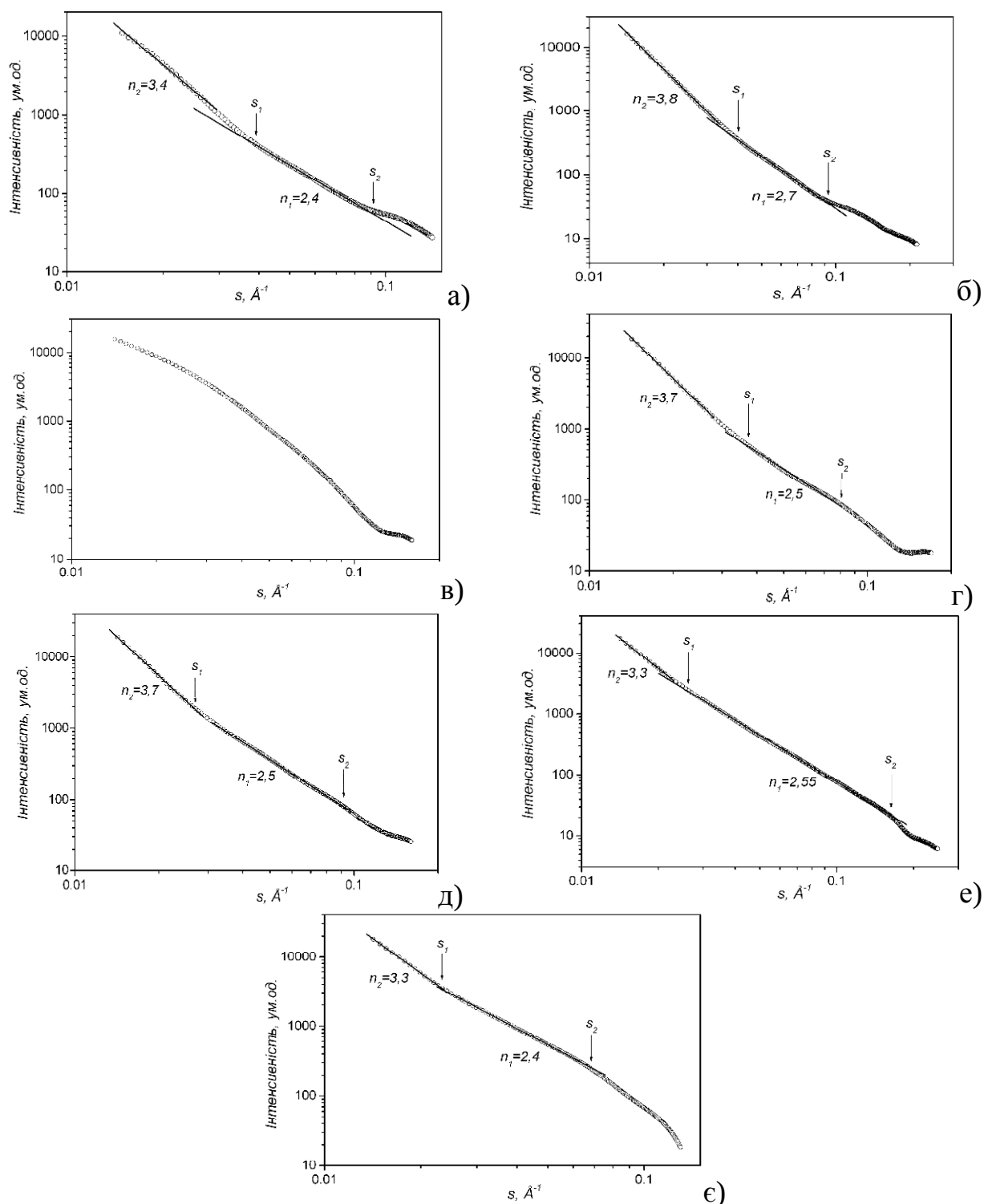


Рис. 3.1. Криві інтенсивності розсіяння вихідного (а) і модифікованих ПВМ при 300°C впродовж 0,5 (б), 1 (в), 1,5 (г), 2 (д), 2,5 (е) і 3 год (ж).

Збільшення температури модифікації до 400 ÷ 500°C зумовлює значну зміну параметрів пористої структури, порівняно із матеріалами, модифікованими при 300°C. За вказаних температур найбільш суттєві зміни мають місце при часах модифікації 1,5, 3 год, що зумовлено, насамперед, збільшенням величини пористості та зменшенням реальної густини ПВМ (табл. 3.2 і 3.3).

Таблиця 3.2

Параметри пористої і фрактальної структури вуглецевих матеріалів,
модифікованих при 400°C

$\tau_{\text{мод}},$ год	$Q,$ нм ⁻³	$K_p,$ нм ⁻⁴	$\rho_m,$ г/см ³	w	$S_n,$ м ² /г	$R_p,$ нм	$R_c,$ нм	$r_c,$ нм	D_v	D_s
0	2502	1640	0,71	0,76	469	1,9	—	—	2,4	2,6
0,5	2459	1450	0,63	0,69	634	2,2	—	—	2,4	2,8
1	2406	1470	0,63	0,69	657	1,9	13	2,0	—	2,7
1,5	2323	1500	0,63	0,69	694	1,9	14	2,0	—	2,4
2	2354	1560	0,59	0,71	734	1,9	15	2,5	—	2,2
2,5	2214	1630	0,56	0,72	832	1,7	16	2,5	—	2,1
3	2177	1500	0,53	0,74	795	1,8	16	3,0	—	2,0

Таблиця 3.3

Параметри пористої і фрактальної структури вуглецевих матеріалів,
модифікованих при 500°C

$\tau_{\text{мод}},$ год	$Q,$ нм ⁻³	$K_p,$ нм ⁻⁴	$\rho_m,$ г/см ³	w	$S_n,$ м ² /г	$R_p,$ нм	$R_c,$ нм	$r_c,$ нм	D_v	D_s
0	2502	1640	0,71	0,76	469	1,9	—	—	2,4	2,6
0,5	2226	1310	0,56	0,72	665	2,2	12,5	2,5	—	2,5
1	2237	1500	0,53	0,74	774	1,9	14,0	3,0	—	2,4
1,5	2273	1510	0,53	0,74	767	1,9	14,0	2,5	—	2,2
2	2249	1470	0,43	0,79	806	1,9	14,0	2,0	—	2,0
2,5	2183	1600	0,41	0,80	915	1,7	15,0	2,0	—	2,0
3	2230	1610	0,39	0,81	912	1,8	15,0	1,5	—	2,0

Проаналізуємо, як змінюються параметри фрактальної структури ПВМ, отриманих модифікацією за температури 400°C. Оскільки поведінка кривих інтенсивності розсіювання, побудованих в подвійних логарифмічних координатах, для ПВМ, модифікованих за температур 400, 500 і 600°C, є подібною до залежностей $\lg I(s) = f\{\lg(s)\}$, поданих на рис. 3.1, тому в роботі вони не наводяться.

Для зразка, модифікованого впродовж 0,5 год, на кривій інтенсивності міститься лінійна ділянка, нахил якої $n_1 = 2,4$ свідчить про формування об'ємної фрактальної структури розмірністю $D_v = 2,4$. Аналогічна ситуація

має місце для вихідного матеріалу. Можна вважати, що в діапазоні хвильових векторів (s_1, s_2) спостерігається розсіяння нанокластерами, розмір яких згідно формули $L_0 \gg 2\pi/s_2$ становить близько 7 нм. При $s < s_1$ спостерігається лінійна ділянка із нахилом $n_2 = 2,8$, що вказує на формування іншої системи фрактальних кластерів розміром 20 нм, розподіл яких має об'ємний характер.

Термічна модифікація впродовж 1 год зумовлює значну зміну фрактальної будови. На кривій інтенсивності розсіяння для даного зразка спостерігається лінійна ділянка з нахилом $n_2 = 3,3$ в широкому діапазоні кутів. Така поведінка інтенсивності характерна для пористих двофазних систем (наприклад, вуглецева матриця-пори) з фрактальною міжфазною поверхнею. У даному випадку розмірність фрактальної поверхні становить $D_s = 6 - n_2 = 2,7$ (табл. 3.2). За малих кутів розсіяння ($s < s_1$) відхилення від лінійної залежності обумовлене переходом до режиму Гіньє, для якого залежність $I(s)$ задається співвідношенням $I(s) = I(0) \exp\{-R_g^2 s^2 / 3\}$, де R_g – радіус інерції розсіювальних неоднорідностей. Режим Гіньє відповідає незалежному розсіянню вуглецевими кластерами із радіусом $R_c = \sqrt{5/3} R_g$ у наближенні їх сферичної форми.

Розсіяння монодисперсними неоднорідностями з характерним розміром r_c спостерігається в діапазоні $s > s_2$. Аналогічно до попереднього, у цьому діапазоні розсіяння описується формулою Гіньє. Можна вважати, що досліджувані об'єкти сформовані вуглецевими кластерами радіусом R_c , які володіють розвинутою поверхнею. У свою чергу ці кластери утворюються із нанокластерів радіусом r_c . Отже, параметри r_c та R_c визначають нижню та верхню межі самоподібності фрактальної поверхні.

Подальше збільшення тривалості модифікації викликає кількісні зміни структурних параметрів ПВМ. Наприклад, фрактальна розмірність міжфазної поверхні збільшується, а модифікація впродовж 2,5-3 год зумовлює перехід від фрактальної до гладкої поверхні поділу, що володіє розмірністю $D_s = 2$.

Поряд з цим відбувається збільшення розмірів вуглецевих наночастинок r_c і фрактальних кластерів R_c (табл. 3.2).

На кривих інтенсивності розсіювання ПВМ, модифікованих за температури 500°C, в широкому діапазоні кутів розсіювання присутні лінійні ділянки, нахил яких змінюється в межах $3 < n_2 < 4$. Такі значення параметра n_2 вказують на розсіювання фрактальною поверхнею, розмірність якої рівна $D_s = 6 - n_2$. Досліджувані матеріали, аналогічно до описаного вище, можна розглядати як двофазні пористі системи, які характеризуються фрактальною міжфазною поверхнею. Збільшення тривалості модифікації призводить до зменшення фрактальної розмірності. При $\tau_{mod} \geq 2$ год відбувається перехід до гладкої міжфазної поверхні ($D_s = 2$).

Слід відзначити однаковий характер поведінки кривих інтенсивності розсіювання для ПВМ, модифікованих за температур 400 та 500°C. За вказаних режимів термічна модифікація вихідного зразка призводить до формування ПВМ, сформованих вуглецевими кластерами радіусом R_c з фрактальною поверхнею, які складаються з нанокластерів радіусом r_c (табл. 3.3).

Термічна модифікація вихідного зразка при 600°C, порівняно із термообробкою при 400 та 500°C, призводить до слабше вираженого збільшення площі поверхні пор і питомого об'єму за рахунок меншої тривалості процесу (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Параметри пористої і фрактальної структури вуглецевих матеріалів, модифікованих при 600°C

τ_{mod} , ГОД	Q , нм ⁻³	K_p , нм ⁻⁴	ρ_m , г/см ³	w	S_n , м ² /г	R_p , нм	R_c , нм	r_c , нм	D_v	D_s
0	2502	1640	0,71	0,76	469	1,9	—	—	2,4	2,6
0,25	2496	1740	0,58	0,71	777	1,8	16	2,0	—	2,6
0,5	2553	1780	0,56	0,72	788	1,8	15	2,5	—	2,55
0,75	2584	1950	0,56	0,72	853	1,7	15	2,5	—	2,6
1	2482	1860	0,56	0,72	847	1,7	15	2,0	—	2,6

Аналіз кривих інтенсивності розсіювання свідчить про розсіювання на міжфазній фрактальній поверхні, яка володіє розмірністю $D_s = 2,55 \div 2,60$.

Слід зазначити, що збільшення тривалості обробки не змінює фрактальної розмірності поверхні. Таким чином, досліджувані об'єкти можна також розглядати як двофазні пористі структури, утворені вуглецевими кластерами радіусом R_c , які сформовані нанокластерами радіусом r_c , та порами із розвинутою фрактальною поверхнею.

Для з'ясування впливу термічної модифікації на відкриту пористість ПВМ, були отримані ізотерми сорбції методом низькотемпературної порометрії. Якісний аналіз ізотерм вихідного і термічно модифікованих ПВМ, показав суттєві відмінності (рис. 3.2) [302, 303]. Ізотерми сорбції для зразків, модифікованих при 300°C за всіх часів модифікації, за виглядом є майже однаковими і належать до I типу ізотерм, що характерно для мікропористих матеріалів (рис. 3.2, крива 2). Гістерезис низького тиску у даних зразках, на відміну від вихідного матеріалу, виражений слабше. Найбільш ймовірно, це обумовлено зменшенням необоротного утримування молекул азоту в порах, розмір яких співмірний розміру молекул азоту, внаслідок появи кисеньвмісних функціональних груп на поверхні частинок вуглецю. Для даних матеріалів кількість адсорбованого газу є дещо більшою, ніж для вихідного зразка. Аналогічний вигляд має ізотерма для ПВМ, модифікованого впродовж 0,5 год за температури 400°C. Проте, при збільшенні часу модифікації ($\tau_{\text{мод}} = 1, 3$ год) і рості температури до 500°C поведінка ізотерм різко міняється. На ізотермах вказаних матеріалів у діапазоні відносних тисків $p/p_0 = 0,42 \div 1$ з'являється гістерезис, який згідно класифікації IUPAC належить до типу H4 [46] і пов'язується із капілярною конденсацією в мезопорах (рис. 3.2, криві 3 і 4). Величина гістерезису також зростає при збільшенні тривалості модифікації і становить $\Delta V = 3 \div 43 \text{ см}^3/\text{г}$ ($t_{\text{мод}} = 400^\circ\text{C}$) і $\Delta V = 8 \div 31 \text{ см}^3/\text{г}$ ($t_{\text{мод}} = 500^\circ\text{C}$). У даних зразках гістерезис низького тиску відсутній.

Для ПВМ, модифікованих за температури 600°C, ізотерма сорбції є подібною до кривих 3 і 4 на рис. 3.2. Проте за рахунок менших часів модифікації

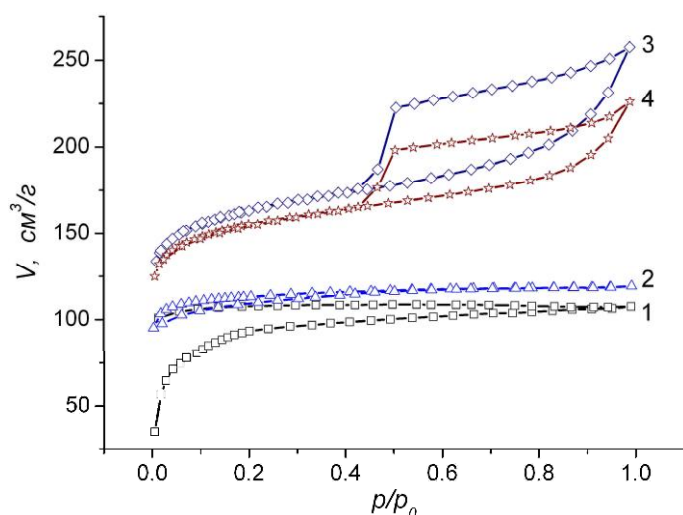


Рис. 3.2. Ізотерми сорбції азоту вихідного (1) та модифікованих за температур 300°C (2), 400°C (3) і 500°C (4) ПВМ.

гістерезис високого тиску виражений слабше – при тиску $p/p_0 = 0,7$ його величина становить $3 \text{ см}^3/\text{г}$. При $\tau_{\text{мод}} = 1$ год він зникає, що вказує на формування мікропористого матеріалу.

Кількісний аналіз ізотерм сорбції дозволив визначити параметри пористої структури термічно модифікованих ПВМ (табл. 3.5). Із отриманих даних

слідуює, що термічна модифікація ПВМ за всіх температур зумовлює збільшення питомої поверхні і поверхні мікропор. Найбільш помітно даний ефект виражений за температур 400 і 500°C, для яких вказані параметри збільшуються майже у 2 рази. Це пов'язано, насамперед із частковим вигоранням приповерхневих шарів частинок вуглецю, в результаті чого відбувається розкриття закритих для молекул азоту пор у матеріалі.

Іншою є ситуація із розвитком мезопористої структури матеріалів. Для ПВМ, модифікованих за температур 400 і 500°C, об'єм мезопор зростає в декілька разів по відношенню до вихідного матеріалу, тоді як модифікація за температур 300 і 600°C, навпаки, призводить до зменшення їх величини. Очевидно, що для ефективного вигорання слабозв'язаних при поверхневих атомів вуглецю і переходу дрібних мікропор у мезопори температура 300°C є недостатньою. У випадку модифікації при 600°C в об'ємі зерен ПВМ створюються сильні градієнти температури, в результаті чого відбуваються зміни їх структури. Найбільш ймовірно, має місце ущільнення графенових шарів, що зменшує діаметр пор і зумовлює перехід мезопор у мікропори. Це підтверджується результатами по визначенню середнього діаметра пор (табл. 3.5): його величина зменшується від 1,937 нм (вихідний зразок) до 1,650 нм ($\tau_{\text{мод}} = 1$ год).

Слід зауважити, що незалежно від температури і часу модифікації частка питомої поверхні мікропор у всіх зразках перевищує 80 %, а для температур 300 і 600°C сягає 96 %.

Таблиця 3.5

Параметри пористої структури модифікованих ПВМ

$t_{\text{мод}},$ °C	$\tau_{\text{мод}},$ год	$S_n,$ м ² /Г	$S_{\text{micro}},$ м ² /Г	$S_{\text{meso}},$ м ² /Г	$\frac{S_{\text{micro}}}{S},$ %	$V,$ см ³ /Г	$V_{\text{micro}},$ см ³ /Г	$V_{\text{meso}},$ см ³ /Г	$\frac{V_{\text{micro}}}{V},$ %	$d,$ нм
вихід- ний	—	343	292	51	86	0,166	0,123	0,043	74	1,937
300	0,5	361	339	51	94	0,158	0,145	0,013	92	1,746
	1	443	425	18	96	0,179	0,174	0,005	97	1,620
	1,5	434	410	24	95	0,179	0,163	0,016	91	1,654
	2	439	418	21	95	0,180	0,166	0,014	92	1,643
	2,5	451	424	27	94	0,184	0,164	0,020	89	1,637
	3	450	423	27	94	0,188	0,168	0,020	89	1,672
400	0,5	433	380	53	88	0,175	0,165	0,010	84	1,752
	1	513	453	60	88	0,232	0,179	0,053	77	1,809
	1,5	542	478	74	88	0,260	0,191	0,069	73	1,917
	2	573	500	73	87	0,285	0,203	0,085	71	1,990
	2,5	614	504	110	82	0,398	0,205	0,193	52	2,595
	3	652	535	117	82	0,413	0,215	0,198	52	2,538
500	0,5	526	463	63	88	0,252	0,186	0,066	74	1,913
	1	623	522	101	84	0,354	0,211	0,143	60	2,274
	1,5	616	519	97	84	0,361	0,211	0,150	58	2,344
	2	653	550	103	84	0,384	0,223	0,161	58	2,350
	2,5	586	492	94	84	0,350	0,200	0,150	57	2,387
	3	479	404	75	84	0,294	0,165	0,129	56	2,459
600	0,25	465	411	54	88	0,217	0,165	0,052	76	1,867
	0,5	497	464	33	93	0,221	0,184	0,037	83	1,778
	0,75	464	441	23	95	0,194	0,172	0,022	87	1,672
	1	457	439	18	96	0,189	0,171	0,018	90	1,650

Проаналізуємо як змінюється об'єм пор за рахунок термічної модифікації. Для всіх матеріалів об'єм мікропор, аналогічно до їх поверхні, зростає. Спостерігається чітка кореляція між залежностями $V_{\text{micro}} = f(t_{\text{мод}}, \tau_{\text{мод}})$ і $S_{\text{micro}} = f(t_{\text{мод}}, \tau_{\text{мод}})$. Загальний об'єм пор також зростає. Проте, для ПВМ, модифікованих при 300°C, їх приріст, порівняно з іншими температурами, не суттєвий і при $\tau_{\text{мод}} = 3$ год становить 0,022 см³/Г. Зокрема, при тих же часах

модифікації об'єм пор зростає на $0,247 \text{ см}^3/\text{г}$ ($t_{\text{мод}} = 400^\circ\text{C}$) і $0,128 \text{ см}^3/\text{г}$ ($t_{\text{мод}} = 500^\circ\text{C}$) порівняно із вихідним матеріалом. Зміна об'єму мезопор є аналогічною до зміни їх поверхні, що пов'язано із причинами, описаними вище. Найбільшою кількістю мезопор володіють матеріали, модифіковані за температур 400 і 500°C . Їх частка у загальному об'ємі пор становить близько 50 %.

Таким чином, температура і час модифікації матеріалу, а також температура карбонізації вихідної сировини є тими факторами, які дозволяють ефективно контролювати пористу структуру і морфологію ПВМ, що визначатиме в подальшому сферу їх застосування.

З'ясуємо, які зміни відбуваються із РПР при модифікації вихідного зразка. Для їх розрахунку було використано DFT-метод, а сам розподіл представлено, як і у розділі 2, у вигляді набору гістограм. Для вихідного зразка у РПР переважають мікропори, максимум яких лежить в околі 1,4 нм (рис. 3.3, а). Аналогічний розподіл характерний для ПВМ, модифікованих при 500°C впродовж 0,5 , 2 год. При збільшенні часу модифікації до 2,5 год у РПР з'являється незначна кількість мезопор, розміри яких становлять 2,5 , 4 нм (рис. 3.3, б). Незначна кількість мезопор з аналогічним розподілом мікропор присутня у ПВМ, модифікованому при 400°C впродовж 1 год. Подальше збільшення часу модифікації зумовлює появу у РПР значної частки мезопор (27 %) в околі 4 нм. Максимум інтенсивності мезопор припадає на $\tau_{\text{мод}} = 2,5$ год (рис. 3.3, в).

Для матеріалів, модифікованих за температури 500°C ($t_{\text{мод}} = 0,5$, 3 год), РПР якісно не відрізняється від наведеного на рис. 3.3, в. Відбувається тільки перерозподіл інтенсивності між мікро- і мезопорами (рис. 3.3, г).

Для ПВМ, модифікованих при 600°C ($\tau_{\text{мод}} = 0,25$ год) (рис. 3.3, д), РПР представлений, в основному, мікропорами та незначною кількістю мезопор. Збільшення часу модифікації призводить до зменшення кількості мезопор (рис. 3.3, е), що підтверджується даними табл. 3.5.

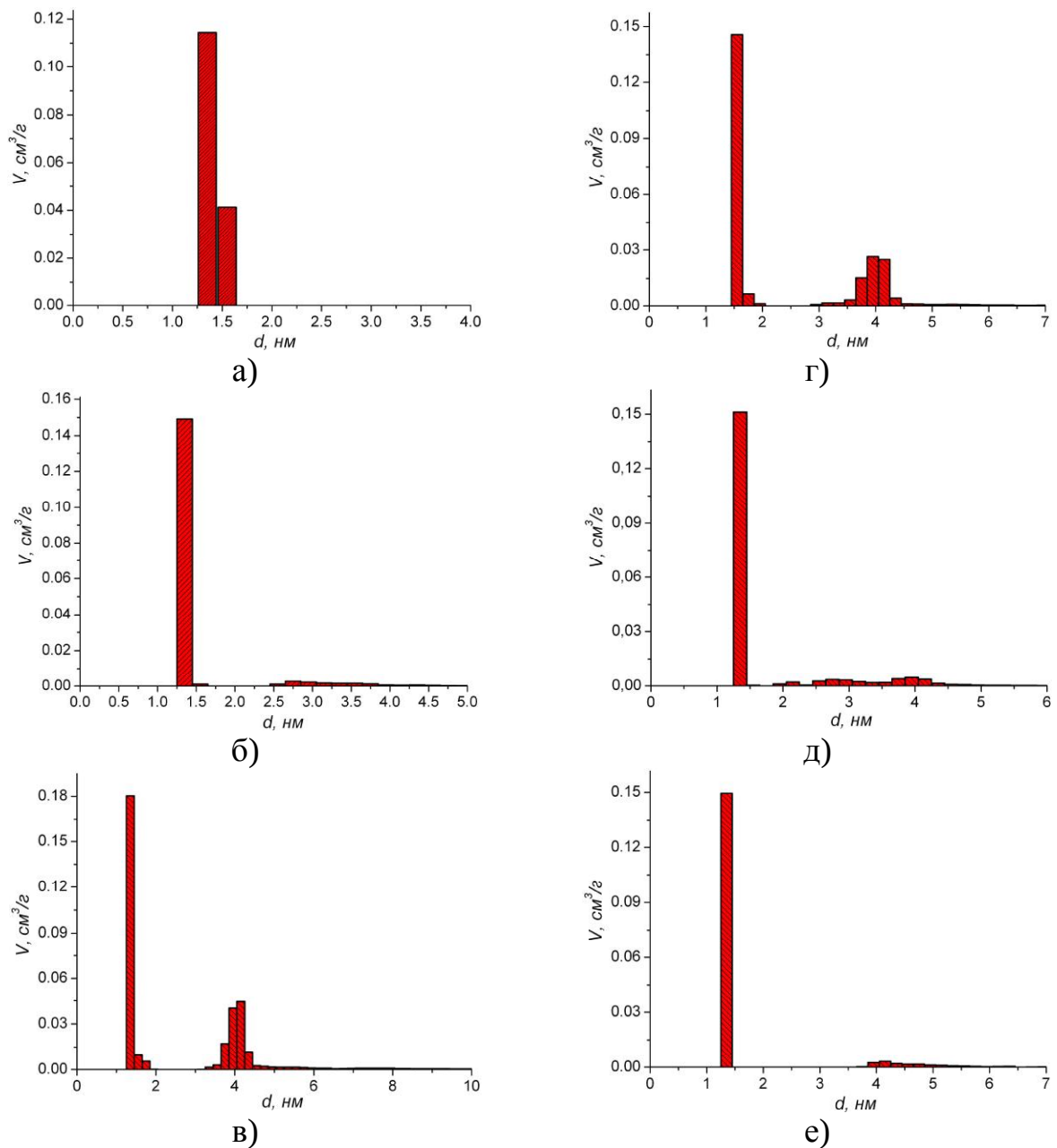


Рис. 3.3. РПР згідно DFT-методу для ПВМ при різних режимах модифікації: а) вихідний зразок; б) $t_{\text{мод}} = 300^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{мод}} = 2,5$ год; в) $t_{\text{мод}} = 400^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{мод}} = 2,5$ год; г) $t_{\text{мод}} = 500^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{мод}} = 3$ год; д) $t_{\text{мод}} = 600^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{мод}} = 0,25$ год; е) $t_{\text{мод}} = 600^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{мод}} = 1$ год.

Таким чином, проведення термічної модифікації вихідного зразка дозволяє отримати ПВМ, пориста структура яких сформована мікро- і мезопорами, кількість і максимум за розміром яких можна ефективно контролювати вибором температури і часу модифікації.

Проведемо порівняння значень питомої поверхні ПВМ, отримані методами МКХР та низькотемпературної порометрії (табл. 3.6). У даній

таблиці величина α являє собою частку питомої поверхні відкритих пор щодо всієї поверхні матеріалу. До відкритих пор, як вказувалося у розділі 2, належать пори, на поверхні яких адсорбуються молекули азоту. Із даних табл. 3.6 слідує, що найбільш суттєвий розвиток відкритої пористої структури спостерігається внаслідок термічної модифікації за температур 400 і 500°C. Термічна модифікація при 300°C є недостатньо ефективною для формування мезопористої структури. Не виключено, що за даної температури відбувається закриття мікропор продуктами реакції, що також обмежує доступ молекул азоту до цієї ділянки ПВМ. Для зразків, модифікованих за температури 600°C, основною причиною зменшення параметра α , ймовірно, є ущільнення структури ПВМ. Це, в свою чергу, призводить не тільки до збільшення мікропористості, але і до формування ультрамікропор та закриття частини відкритих пор.

Таблиця 3.6

Питома поверхня модифікованих ПВМ згідно методу МКХР і БЕТ

$\tau_{\text{мод}},$ год	$t_{\text{мод}} = 300^\circ\text{C}$			$t_{\text{мод}} = 400^\circ\text{C}$			$t_{\text{мод}} = 500^\circ\text{C}$			$t_{\text{мод}} = 600^\circ\text{C}$		
	$S_{\text{МКХР}}$	$S_{\text{БЕТ}}$	α	$S_{\text{МКХР}}$	$S_{\text{БЕТ}}$	α	$S_{\text{МКХР}}$	$S_{\text{БЕТ}}$	α	$S_{\text{МКХР}}$	$S_{\text{БЕТ}}$	α
0,25										777	465	60
0,5	785	361	46	634	433	68	665	526	79	788	497	63
0,75										853	464	54
1	729	443	61	657	513	78	774	623	80	847	457	54
1,5	805	434	54	694	542	78	767	616	80			
2	773	439	57	734	573	78	806	653	81			
2,5	755	451	60	832	614	79	915	586	64			
3	768	450	59	795	652	82	912	479	53			

питома площа поверхні виражена в м²/г;

α – у відсотках (для вихідного матеріалу параметр $\alpha = 73\%$).

Представивши ізотерми адсорбції ПВМ у координатах $\ln(V/V_{\text{моно}}) = f\left\{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right\}$ і використавши для розрахунку величини D_s формули (2.10)-(2.12), можна встановити, як міняється фрактальна розмірність поверхні D_s ПВМ при їх термічній модифікації. За даними проведених розрахунків (табл. 3.7) параметр $a = 3(1 + A) - 2$ для всіх зразків

є додатною величиною, що вказує про домінування у системі адсорбент-адсорбат сил Ван-дер-Ваальса та необхідність використання рівності $A = (D_s - 3)/3$ для знаходження фрактальної розмірності поверхні D_s .

Таблиця 3.7

Параметри фрактальної структури термічно модифікованих ПВМ

$\tau_{\text{мод}},$ год	$t_{\text{мод}} = 300^\circ\text{C}$			$t_{\text{мод}} = 400^\circ\text{C}$			$t_{\text{мод}} = 500^\circ\text{C}$			$t_{\text{мод}} = 600^\circ\text{C}$		
	A	a	D_s	A	a	D_s	A	a	D_s	A	a	D_s
0,25										-0,14	0,58	2,58
0,5	-0,26	0,22	2,22	-0,09	0,73	2,73	-0,16	0,52	2,52	-0,13	0,61	2,61
0,75										-0,13	0,61	2,61
1	-0,21	0,37	2,37	-0,11	0,67	2,67	-0,18	0,46	2,46	-0,12	0,64	2,64
1,5	-0,13	0,61	2,61	-0,18	0,46	2,46	-0,20	0,40	2,40			
2	-0,12	0,64	2,64	-0,19	0,43	2,43	-0,22	0,34	2,34			
2,5	-0,12	0,64	2,64	-0,22	0,34	2,34	-0,24	0,28	2,28			
3	-0,11	0,67	2,67	-0,26	0,22	2,22	-0,26	0,22	2,22			

для вихідного матеріалу $A = -0,45$; $a = -0,35$; $D_s = 2,55$.

абсолютна похибка у визначенні параметрів становить $\pm 0,02$.

Співставляючи результати МКХР (табл. 3.1-3.4) із даними табл. 3.7, можна стверджувати про кореляцію фрактальної розмірності поверхні термічно модифікованих ПВМ. Для зразків, модифікованих при 300 і 600°C, параметр D_s , отриманий обома методами, співпадає. Як слідує з табл. 3.7, за температури модифікації 300°C відбувається збільшення фрактальної розмірності поверхні внаслідок формування значної кількості мікропор (згідно даних табл. 3.5 частка поверхні мікропор зростає до 95 %). Проте, ця температура є недостатньою для формування розвиненої мезопористої структури, яка володіє меншою фрактальною розмірністю. Аналогічно, менші часи модифікації вихідного матеріалу за температури 600°C, майже не змінюють розмірності поверхні, хоча кількість мікропор, як і у попередньому випадку, різко зростає ($S_{\text{micro}}/S_n \sim 96\%$). Як зазначалося вище, це обумовлено, ущільненням структури частинок вуглецю за рахунок компактування мікрообластей, сформованих графеновими шарами. Співпадіння параметра D_s є менш вираженим для двох інших температур модифікації (400 і 500°C).

В обох випадках спостерігається тенденція до його зменшення ($D_s = 2,22$), що вказує на формування, як і у випадку МКХР, майже гладкої поверхні.

3.2. Електропровідні властивості термічно модифікованого вуглецевого матеріалу

Термічна модифікація вихідного матеріалу впливає не тільки на параметри пористої і фрактальної структури, але й призводить до зміни його електропровідних властивостей [299]. Згідно результатів імпедансної спектроскопії термічна модифікація ПВМ не залежно від температури і тривалості процесу не змінює форму імпедансного годографу $Z'' = f(Z')$ вихідного зразка, а зумовлює тільки кількісні зміни дійсної Z' та уявної Z'' складових комплексного опору системи (рис. 3.4).

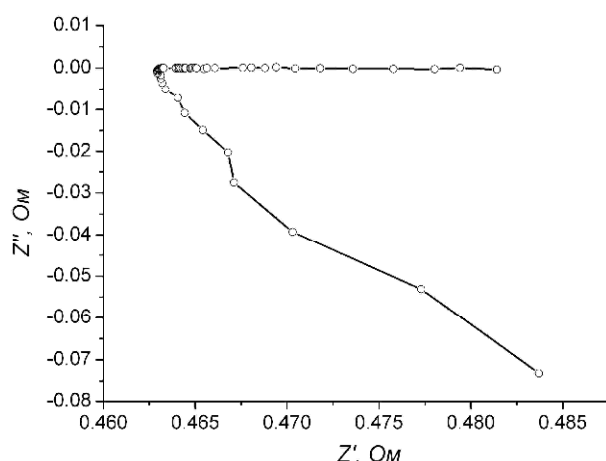


Рис. 3.4. Типовий імпедансний годограф термічно модифікованих ПВМ.

За температур модифікації 300, 400 і 500°C значення дійсного опору зростає, а при 600°C – зменшується. У свою чергу, значення уявного опору слабо залежить від умов термічної модифікації. Характерно, що відбувається перехід величини уявного опору з від'ємної півплощини в додатну при зростанні температури модифікації, що

свідчить про переважання індуктивної складової конденсаторної системи на основі ПВМ над ємнісною в діапазоні частот 10^5 , 400 Гц.

На основі значень Z' та Z'' було розраховано значення дійсної S' і уявної S'' і повної S^* провідностей ПВМ, а також їх частотні залежності. Враховуючи те, що дійсна складова електричної провідності на 2-3 порядки перевищує значення уявної, то вкладом останньої у повну провідність ПВМ можна знехтувати. У цьому випадку частотна поведінка повного опору також

визначатиметься залежністю дійсної частини електропровідності від частоти (рис. 3.5). Для визначення питомої електропровідності ПВМ шляхом екстраполяції експериментальної кривої до її перетину з віссю S^* частотні залежності провідності подавалися в напівлогарифмічних координатах (рис. 3.6).

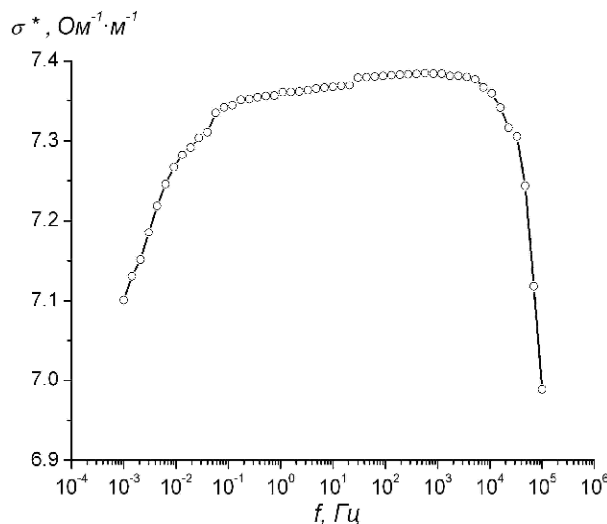


Рис. 3.5. Типова залежність повної провідності ПВМ від частоти.

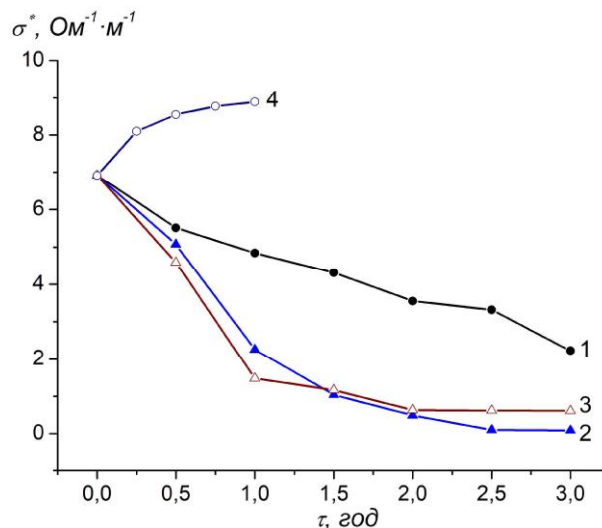


Рис. 3.6. Залежність питомої електропровідності ПВМ від часу модифікації за температур модифікації 300°C (1), 400°C (2), 500°C (3) і 600°C (4).

Із рис. 3.6 (криві 1, 2, 3) слідує, що збільшення тривалості модифікації зумовлює зменшення питомої електропровідності ПВМ, отриманих при 300, 400 і 500°C. У першу чергу, це зумовлено змінами у структурі частинок ПВМ, які, за даними МКХР і низькотемпературної порометрії, полягають у сильному розвитку мікро- і мезопористої структури. Збільшення кількості пор у частинці вуглецю призводить до появи додаткових бар'єрів для переносу заряду як у частинці, так і на контакті між частинками.

Іншою причиною, яка може викликати зменшення питомої електропровідності, є збільшення вмісту кисню на поверхні частинок ПВМ, в результаті чого утворюються вуглець-кисневі групи. Такі групи формуються в основному на краях графітових фрагментів і збільшують бар'єр при переносі електронів. Результати мікрозондового поелементного аналізу з

використанням методу трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на приладах JEM-100 CX II і JSM 2100F із приставкою для енергодисперсійної спектроскопії JED-2300F (прискорююча напруга становила 100 та 200 кВ відповідно), підтверджують дане припущення. Залежно від вибору області, з якої були отримані результати, у спектрах вихідного зразка виявлено вуглець (88 , 94 ат. %), кисень (5 , 11 ат. %) і в незначній кількості натрій (до 0,3 ат. %), кремній (до 0,2 ат. %), кальцій (до 0,3 ат. %), калій (до 0,1 ат. %), магній (до 0,1 ат. %), залізо (до 1,2 ат. %). Присутність даних елементів у матеріалі зумовлена його органічним походженням. При зростанні температури і часу модифікації вихідного зразка концентрації кисню на поверхні збільшується в середньому від 8 до 15 %, тоді як концентрація інших домішкових атомів залишається незмінною.

Інша залежність питомої електропровідності від часу обробки має місце для ПВМ, модифікованих при 600°C (рис. 3.6, крива 4). Основною причиною такої поведінки, як зазначалося вище, є ущільнення та упорядкування структури матеріалу, спричинене переходом мезопор у мікропори. У результаті цього покращуються контакти між частинками, а менші часи термічної модифікації не призводять до значного збільшення кількості вуглець-кисневих груп на поверхні частинок вуглецю. Таким чином, при збільшенні тривалості модифікації вихідного зразка вказані фактори зумовлюють ріст питомої електропровідності отриманих ПВМ.

3.3. Електрохімічне впровадження йонів літію в термічно модифікований вуглецевий матеріал

Для встановлення впливу термічної модифікації ПВМ на питомі енергоємні параметри ЛДС, сформованих на його основі, проводилася ЕІ йонів літію. Із результатів проведених досліджень слідує [303-305], що модифікація помітним чином не міняє профілю розрядних кривих (рис. 3.7). Даний результат свідчить про перебіг в даних системах процесів, аналогічних

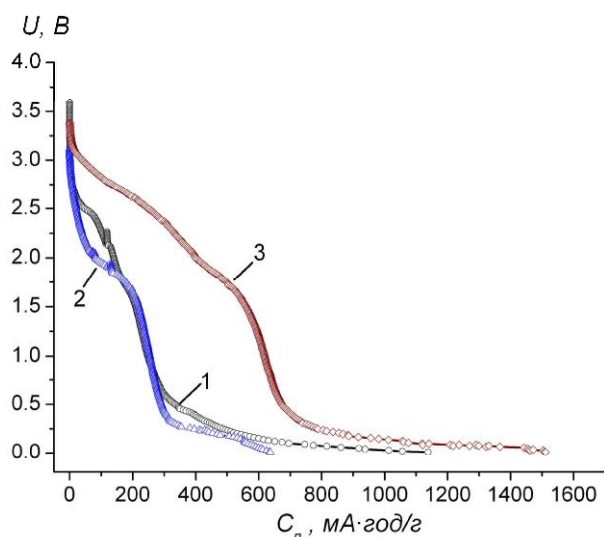


Рис. 3.7. Розрядні криві ЛДС на основі вихідного (1) та модифікованих при 300°C (2) і 400°C (3) ПБМ ($\tau_{\text{мод}} = 2,5$ год).

формування нестехіометричних фаз впровадження Li_xC . Слід зауважити, що для зразків, які характеризуються розвиненою мікропористою структурою, спостерігається співпадіння розрядних профілів вихідного і модифікованих ПБМ (рис. 3.7, криві 1 і 2).

При зростанні температури і часу модифікації не тільки збільшується кількість мікропор, але й деяка їх частина переходить у мезопори. Унаслідок таких змін збільшуються розрядні напруги (рис. 3.7, крива 3), що призводить, в першу чергу, до зростання питомих ємності та енергії ЛДС (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

Енергоємнісні параметри ЛДС на основі термічно модифікованих ПБМ

$\tau_{\text{мод}},$ год	$t_{\text{мод}} = 300^\circ\text{C}$			$t_{\text{мод}} = 400^\circ\text{C}$			$t_{\text{мод}} = 500^\circ\text{C}$			$t_{\text{мод}} = 600^\circ\text{C}$		
	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n	x	C_n	E_n
0,25										0,479	1070	1249
0,5	0,308	687	423	0,297	664	452	0,470	1049	831	0,439	981	858
0,75										0,434	969	985
1	0,313	698	493	0,301	673	641	0,452	1010	800	0,421	941	785
1,5	0,367	820	597	0,324	724	705	0,432	966	1058			
2	0,304	678	586	0,439	980	971	0,649	1449	1297			
2,5	0,285	637	579	0,676	1511	1559	0,672	1500	1620			
3	0,348	778	654	0,556	1243	1337	0,504	1126	1257			

питома ємність C_n виражена в $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$; питома енергія E_n – $\text{Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$.

для вихідного матеріалу $x = 0,51$; $C_n = 1138 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$; $E_n = 690 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$.

тим, що відбуваються в ЛДС на основі ПБМ, отриманих гідротермальною карбонізацією вихідної сировини. На розрядних кривих для модифікованих ПБМ існують ділянки швидкого спаду напруги, зумовлені реакціями на поверхні (відновлення поверхневих функціональних груп і формування ПТШ внаслідок розпаду електроліту [285]), та пологі ділянки, де відбувається

Із даних табл. 3.8 слідує, що максимальним значенням питомої ємності та енергії володіє ЛДС на основі ПВМ, модифікованих за температур 400 і 500°C впродовж 2,5 год. При їх використанні як електродів дані параметри відповідно зростають в 1,3 і 2,3 рази по відношенню до вихідного матеріалу.

Проаналізуємо, як впливає термічна модифікації на розподіл питомої ємності, що затрачається в діапазоні напруг 2,8 , 0,5 В ($\epsilon_{пoch}$) і 0,5 , 0,05 В ($\epsilon_{плато}$), які відповідають різкій та пологій ділянці залежності $U = f(C_n)$. Із проведеного аналізу слідує (табл. 3.9), що для ЛДС на основі ПВМ, модифікованих при 300 , 500°C, спостерігається загальна тенденція до збільшення частки розрядної ємності $\epsilon_{пoch}$ при зростанні температури і часу модифікації. Така поведінка зумовлена зростанням питомої поверхні матеріалу і збільшенням частки мікропор щодо загальної кількості пор. Для ПВМ, отриманих модифікацією при 600°C, ситуація є протилежною: при зростанні тривалості модифікації параметр $\epsilon_{пoch}$ зменшується, а $\epsilon_{плато}$ – зростає. Таку поведінку можна пов'язати із частковим впорядкуванням структури ПВМ внаслідок ущільнення зразка. Це відкриває доступ йонам літію для проникнення між графенові шари, які до того були блоковані, і зумовлює додаткове формування сполук типу Li_xC .

Таблиця 3.9

Розподіл ємності в ЛДС на основі термічно модифікованих ПВМ

$\tau_{мод},$ ГОД	$t_{мод} = 300^{\circ}C$		$t_{мод} = 400^{\circ}C$		$t_{мод} = 500^{\circ}C$		$t_{мод} = 600^{\circ}C$	
	$\epsilon_{пoch}, \%$	$\epsilon_{плато}, \%$	$\epsilon_{пoch}, \%$	$\epsilon_{плато}, \%$	$\epsilon_{пoch}, \%$	$\epsilon_{плато}, \%$	$\epsilon_{пoch}, \%$	$\epsilon_{плато}, \%$
0,25							52	48
0,5	29	71	33	67	37	63	44	56
0,75							40	60
1	35	65	47	53	46	54	38	62
1,5	36	64	46	54	48	52		
2	44	56	46	54	49	51		
2,5	45	55	44	56	48	52		
3	41	59	46	54	51	49		

для вихідного матеріалу $\epsilon_{пoch} = 28 \%$, $\epsilon_{плато} = 72 \%$.

Результати циклічної вольтамперометрії також підтверджують збільшення величини перенесеного заряду в електрохімічній системі на

основі термічно модифікованих ПВМ при зростанні температури і часу модифікації. Найбільша ємність споживається під час першого розряду. Її залежність від режимів модифікації повністю корелює із значенням ємності, отриманої методом гальваностатичного розряду (табл. 3.8). Слід зазначити, як і у випадку гальваностатичних досліджень найбільш суттєві зміни властиві ПВМ із розвиненою мезопористою структурою (зразки, модифіковані при 400 і 500°C впродовж $\tau_{\text{мод}} \geq 1,5$ год). Наприклад, величина заряду Q^- зростає більш ніж у 2,5 рази по відношенню до вихідного матеріалу при модифікації впродовж 2,5 год. Поряд з цим величина заряду Q^+ , що пройшов через електрохімічну систему під час заряду, у процесі циклювання залишається майже незмінною. Проте, процес ЕІ йонів літію у термічно модифіковані ПВМ, як і у випадку матеріалів, розглянутих у розділі 2, носить необоротний характер. Залежно від режимів модифікації для даних матеріалів величина необоротної ємності становить 65 , 80 %, причому її залежність від параметрів пористої структури (питомої поверхні та об'єму пор) не є прямо пропорційною. Причиною цього, ймовірно, є взаємодоповнюючий внесок двох чинників – формування ПТШ за рахунок розпаду електроліту і відновлення функціональних груп, які знаходяться на поверхні частинок вуглецю. Оскільки розділити внесок кожної із складових доволі важко, тому у роботі проводився розрахунок загальної величини необоротної ємності.

Щоб з'ясувати особливості кінетики впровадження йонів літію в термічно модифікований ПВМ, з використанням методу СЕІ проводилося дослідження електрохімічної системи на основі зразка, модифікованого за температури 400°C впродовж 2,5 год, оскільки він характеризується розвиненою мезопористою структурою і володіє найбільшою питомою ємністю. Якісний аналіз діаграм Найквіста дозволив з'ясувати, що даний процес носить стадійний характер (рис. 3.8). Зокрема, процес інтеркаляції супроводжується відновленням функціональних груп і формуванням ПТШ на частинках вуглецю при $0 < x < 0,187$. При значенні $x \sim 0,187$ поверхня ПВМ

повністю покривається пасиваційною плівкою, а при подальшому збільшенні ступеня впровадження x відбувається ріст даної плівки за товщиною і формування фаз Li_xC .

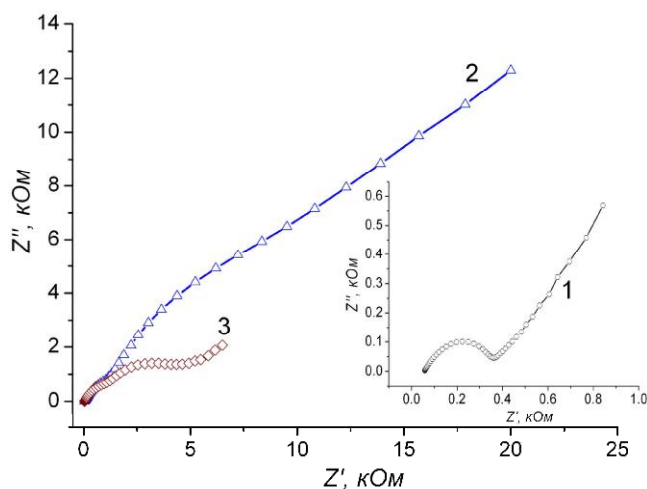


Рис. 3.8. Діаграми Найквіста електрохімічної системи на основі модифікованого ПБМ: 1 – $x = 0,019$; 2 – $x = 0,187$; 3 – $x = 0,229$.

Для запропонованих процесів була підібрана ЕЕС, яка задовільно описує електронно-йонні процеси у досліджуваній системі (рис. 3.9). Хоча дана схема за виглядом є однаковою для всіх значень x , проте фізичний зміст її елементів відрізняється. Зокрема, елемент R_{el} відображає опір електроліту, підвідних контактів і проводів електрохімічної системи.

Ланка $CPE_1 \parallel R_1$ описує дифузійний процес перенесення заряду через межу розділу електроліт-ПТШ, на що вказує значення параметра $CPE_{1P} = 0,62, 0,48$ при $0,019 < x < 0,187$. Ланка $CPE_2 \parallel R_2$ характеризує накопичення заряду на межі розділу електроліт-ПБМ ($CPE_{2P} = 0,94, 0,83$ при тих же значеннях x). Для вказаних значень x параметр CPE_3 має фізичний зміст неоднорідної інтеркаляційної ємності ($CPE_{3P} = 0,84, 0,76$).

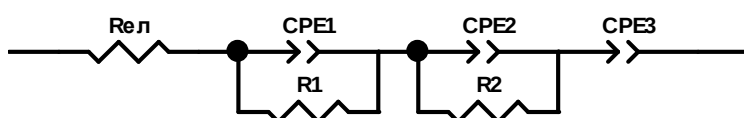


Рис. 3.9. ЕЕС процесу інтеркаляції йонів літію в термічно модифікований ПБМ.

При $x > 0,187$, коли поверхня ПБМ повністю покривається твердотільним шаром, фізичний зміст параметрів ЕЕС міняється. Зокрема, елемент CPE_1 має фізичний зміст неоднорідно розподіленої ємності ПЕШ, який формується на поверхні ПТШ ($CPE_{1P} = 0,83, 0,94$). На завершальній стадії процесу значення CPE_{1P} близьке до 1, що вказує на формування практично гладкого (нефрактального) ПТШ. Елемент CPE_2 при зростанні x від ємнісного змінюється на дифузійний

($CPE_{2P} = 0,79$, $0,65$), що вказує на домінування дифузійних процесів, які зумовлені надходженням йонів літію через плівку ПТШ в структуру ПВМ і подальшим формуванням фаз Li_xC . Елементи R_1 і R_2 мають фізичний зміст опорів відповідних процесів. Параметр CPE_3 переходить у неоднорідний дифузійний імпеданс Варбурга ($CPE_{3P} = 0,53$, $0,46$).

З'ясуємо, як змінюються зазнають параметри ЕЕС за рахунок зростання ступеня впровадження x . Значення параметрів елементів, які відповідають за процес формування ПТШ на частинках вуглецю, монотонно збільшуються внаслідок росту плівки ПТШ (рис. 3.10, а).

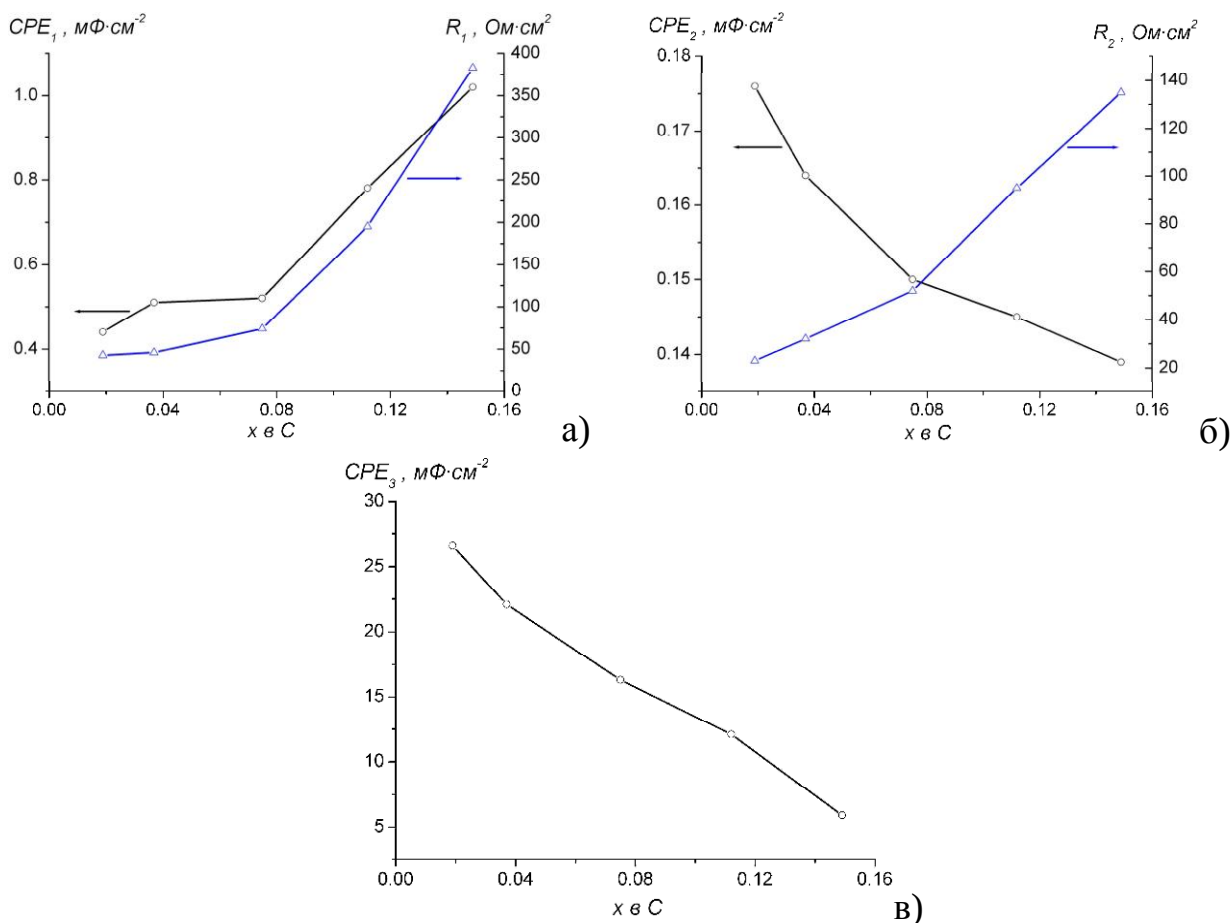


Рис. 3.10. Залежність параметрів ЕЕС від ступеня інтеркаляції x на першій стадії процесу.

Як наслідок, створюються дифузійні обмеження щодо проникнення йонів літію в ПВМ і зростає опір цієї плівки в результаті збільшення її товщини. Зменшення площі контакту електроліту з вуглецем, у свою чергу, призводить до спаду ємності ПЕШ, яка описується елементом CPE_2 , а

параметр R_2 збільшується в декілька разів внаслідок зростання електростатичного відштовхування між впровадженими йонами літію (рис. 3.10, б). Поведінка елемента CPE_3 є такою ж, як і для вихідного ПВМ (рис. 3.10, в).

При зростанні кількості впровадженого літію у ПВМ відбувається незначне збільшення параметра CPE_1 (рис. 3.11, а), що зумовлено, ймовірно, сумарним вкладом процесу формування ПТШ у мікро- і мезопорах. Опір цього шару різко зростає до $200 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (внаслідок подальшого збільшення його товщини), потім зменшується до $135 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (найбільш ймовірно через його ущільнення та зменшення дефектності) і залишається незмінним до завершення процесу впровадження, що вказує на стабілізацію структури та властивостей електродного матеріалу. На стабілізацію електронно-йонних процесів вказують також залежності інших параметрів ЕЕС від x , зокрема при $x > 0,4$, де вони залишаються незмінними (рис. 3.11, б, в).

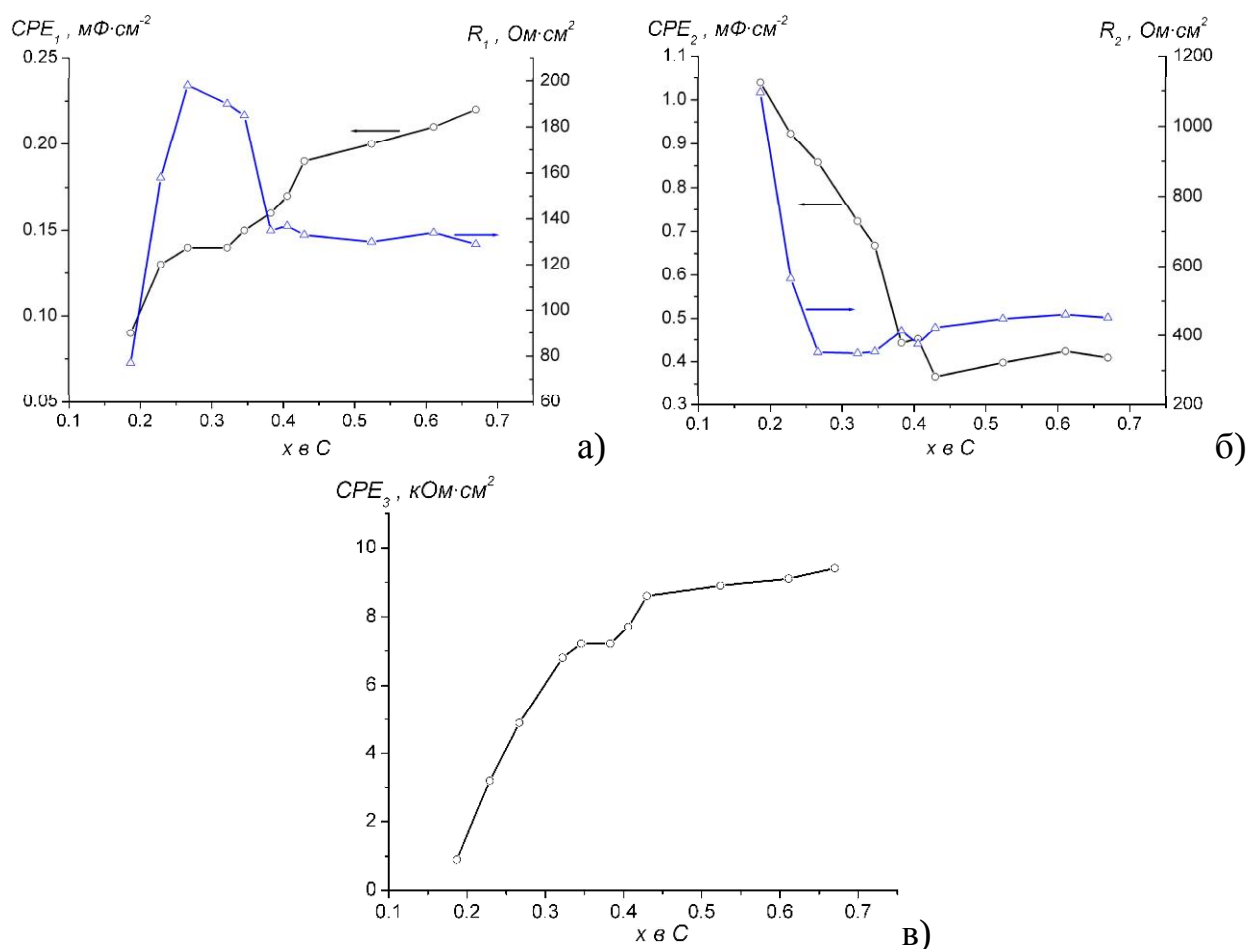


Рис. 3.11. Залежність параметрів ЕЕС від ступеня інтеркаляції при $x > 0,187$.

Слід зазначити, що найбільших змін зазнають параметри елементів ЕЕС (порівняно із параметрами схеми, що описують процеси в ПВМ, отриманого карбонізацією), які відображають перенесення заряду в об'ємі частинок вуглецю – опір перенесення заряду та дифузійні обмеження зменшуються. Отже, утворення значної кількості мезопор внаслідок розкриття внутрішньої пористості при термічній модифікації поряд із формуванням ідеальнішого за структурою ПТШ створює сприятливіші кінетичні умови для впровадження йонів літію в ПВМ.

Даний висновок підтверджується результатами по визначенню коефіцієнта дифузії йонів літію D згідно формули (2.17). Для термічно модифікованого ПВМ коефіцієнт дифузії зменшується на 3 порядки ($D = 5 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-11}$ см²/с) (рис. 3.12), проте більш ніж у 2 рази перевищує дану величину для вихідного зразка. Рухливість носіїв заряду при цьому зменшується від $2 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-10}$ см²/(В·с). Слід зазначити, що при обчисленні параметра D на залежностях $Z\Phi = f(w^{-1/2})$, які використовуються для розрахунку коефіцієнта Варбурга σ , не вдалося чітко виділити дві лінійні ділянки на початкових стадіях впровадження йонів літію, як це було для вихідного зразка (див. рис. 2.29). Даний результат може свідчити про те, що термічна модифікація створює передумови для утворення таких станів на поверхні ПВМ, локалізація йонів літію в яких не носить енергетично вигіднішого характеру. Як наслідок, ПТШ формується одночасно на всій поверхні матеріалу.

Аналогічний вигляд має залежність $D = f(x)$, отримана методом ГСПТ (рис. 3.13) згідно формули (2.19). Згідно отриманих результатів, значення D рівне $9 \cdot 10^{-9}$, $2,7 \cdot 10^{-11}$ см²/с. На відміну від вихідного зразка, значення коефіцієнтів дифузії у модифікованому ПВМ є вищими, що свідчить про створення сприятливіших умов для впровадження йонів літію у даний матеріал.

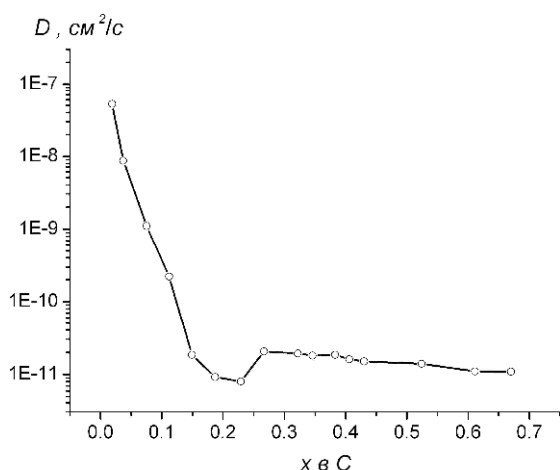


Рис. 3.12. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від величини x при їх впровадженні у модифікований ПБМ (метод SEI).

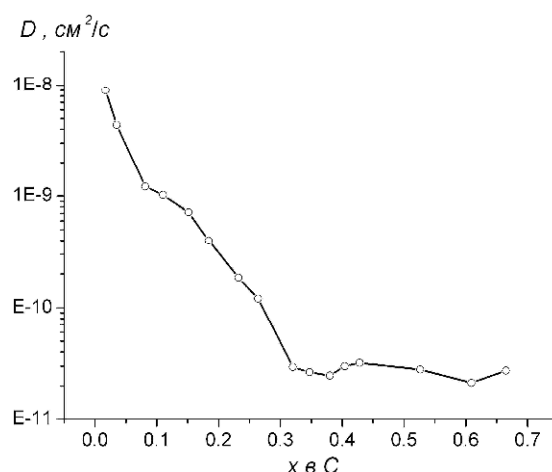


Рис. 3.13. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від величини x при їх впровадженні у модифікований ПБМ (метод ГСПТ).

Такий характер залежності $D = f(x)$ для слабографітизованих ПБМ можна пояснити як результат одночасного прояву декількох факторів: взаємодією між інтеркальованими йонами літію, множиною кристалографічних позицій для впровадження і дисперсією міжплощинних відстаней в структурі матеріалу.

3.4. Хімічна корекція пористості вуглецевого матеріалу та її вплив на його фізико-хімічні властивості

Із результатів дослідження процесу електрохімічного впровадження йонів літію в карбонізований і термічно модифікований ПБМ слідує, що значення питомої поверхні та наявність на поверхні функціональних груп, включень і неорганічних домішок відіграють важливу роль у процесах струмоутворення. Для з'ясування впливу стану поверхні на величину розрядної ємності ЛДС, було проведено хімічну обробку ПБМ, отриманого карбонізацією за температури 750°C, в розчинах флуоридної, нітратної і хлоридної кислот [306, 307].

Як слідує з результатів МКХР, отримані спектри мають форму

монотонно спадних у всьому кутовому інтервалі вимірювання кривих. Такий вигляд свідчить про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей (пор) і відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні (аналогічна поведінка спостерігалася у спектрах ПВМ, отриманих гідротермальною карбонізацією (рис. 2.3). На основі формул (2.2)-(2.6) проводився розрахунок параметрів пористої структури хімічно відмитих ПВМ. Як показали результати обчислень (табл. 3.10), найбільший вплив на пористість вихідного зразка здійснює хімічна обробка нітратною кислотою і дещо в меншій мірі – флуоридною. Питома поверхня в обох випадках зменшується, а радіус пор відповідно зростає. Насамперед це зумовлено травленням приповерхневого шару частинок вуглецю, в результаті чого поверхня згладжується, зменшується її шорсткість (фрактальність) і відбувається перехід мікропор у мезопори. При обробці ПВМ у хлоридній кислоті його питома поверхня, навпаки, зростає. Найбільш ймовірно, причиною цього є те, що хлоридна кислота сильніше розчиняє домішкові атоми на поверхні ПВМ і слабше приповерхневі шари вуглецю.

Таблиця 3.10

Параметри пористої і фрактальної структури хімічно відмитих ПВМ

Режим обробки	Q , нм ⁻³	K_p , нм ⁻⁴	ρ_m , г/см ³	w	S_n , м ² /г	R_p , нм	L_0 , нм	D_v	D_s	R_g , нм
вихідний	2502	1640	0,71	0,76	469	1,9	3,0	2,4	2,6	12,6
HCl	3007	1700	0,59	0,7	626	2,2	3,7	2,10	2,25	12,5
HF	2616	800	0,50	0,75	360	4,2	4,6	2,60	2,35	12,9
HNO ₃	1144	100	0,67	0,67	91	14,6	7,0	–	2,00	12,9

Часткове згладжування поверхні підтверджується результатами розрахунку фрактальної структури ПВМ. За даними табл. 3.10 хімічна обробка у трьох кислотах призводить до зменшення фрактальної розмірності поверхні D_s відносно вихідного матеріалу. Також спостерігається формування поверхневих і об'ємних фрактальних структур в зразках, оброблених HCl і HF. Менше значення розмірності об'ємних фракталів в матеріалі, відмитому у хлоридній кислоті, відповідає більш розвинутій

пористій структурі. На кривій інтенсивності зразка, відмитого у нітратній кислоті, міститься лінійна ділянка з нахилом $n = 4$. Даний результат свідчить про формування гладкої нефрактальної поверхні поділу між порами і вуглецевою основою.

З'ясуємо, як впливає хімічна обробка на величину відкритої пористості вихідного матеріалу. Як слідує із результатів низькотемпературної порометрії [307], при хімічному відмиванні відбувається не тільки різке зменшення кількості адсорбованого азоту, а також зміна форми кривої адсорбції / десорбції (рис. 3.14).

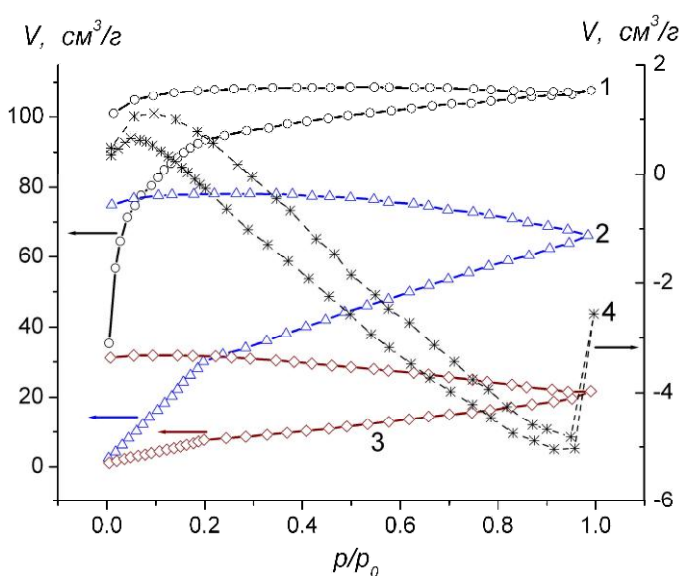


Рис. 3.14. Ізотерми сорбції азоту вихідного (1) та хімічно оброблених у хлоридній (2), флуоридній (3) і нітратній (4) кислотах ПВМ.

Для відмитих у хлоридній і флуоридній кислотах зразків на адсорбційній вітці існують дві прямолінійні ділянки, які характеризуються різними кутами нахилу (рис. 3.14, криві 2 і 3). Згідно [258] прямолінійні ділянки на кривій адсорбції свідчать про наявність еквівалентних енергетичних позицій щодо сорбції азоту. Перегин вітки адсорбції в околі $p/p_0 \gg 0,2$

вказує на завершення формування моношарового покриття і перехід до стадії адсорбції в капілярах.

Хімічна обробка також зумовлює значний гістерезис адсорбційної і десорбційної віток у всьому діапазоні відносних тисків p/p_0 . Найбільш ймовірно, це пов'язано із необоротною хімічною взаємодією адсорбату з адсорбентом. Слід зауважити, що нетиповою є ізотерма сорбції для матеріалу, відмитого в нітратній кислоті. Для даного випадку збільшення кількості адсорбованого азоту має місце тільки до значення $p/p_0 \gg 0,05$. За вищих відносних тисків кількість сорбованого газу зменшується (рис. 3.14,

крива 4). Пояснити причини, що викликають таку поведінку, не вдалося. Найбільш ймовірно, при обробці нітратною кислотою на поверхні ПВМ формується таке покриття, адсорбція молекул азоту на якому є неможливою при зростанні відносного тиску (аналог гідрофобної поверхні).

Аналіз кривих адсорбції дозволив розрахувати кількісні параметри пористої структури хімічно відмитих ПВМ (табл. 3.11). Із даних таблиці слідує, що відмивання у кислотах призводить до зменшення значень питомої поверхні і об'єму пор. Зокрема, відмивання у флуоридній кислоті зумовлює не тільки суттєве зменшення питомої поверхні матеріалу (у 12 разів), але й формування тільки мезопористої структури. При відмиванні матеріалу у хлоридній кислоті зміни його пористої структури менш суттєві. Проте, як припускалося вище, підтверджується перехід частини мікропор у мезопори, що виявляється у збільшенні розміру пор.

Таблиця 3.11

Параметри пористої структури хімічно відмитих ПВМ

Режим обробки	S_n , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	$\frac{S_{micro}}{S}$, %	V , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г	$\frac{V_{micro}}{V}$, %	R_p , нм
вихідний	343	292	51	86	0,166	0,123	0,043	74	1,94
HCl	202	109	93	54	0,102	0,045	0,057	44	2,03
HF	29	0	29	0	0,034	0	0,034	0	4,64

При хімічній обробці відбувається зменшення частки відкритих пор у загальній пористості матеріалу. Зокрема, при відмиванні у хлоридній кислоті дане значення становить 32 % (для вихідного матеріалу 73 %) і 8 % – при обробці у флуоридній. Такий результат зумовлений змінами в структурі і морфології частинок вихідного матеріалу, а також зменшенням концентрації функціональних груп на поверхні і формуванням “гідрофобного” покриття. Підтвердженням цього є результати ІЧ-спектроскопії, згідно з якими в ІЧ-спектрах зменшується інтенсивність смуг, які відповідають валентним коливанням фенольних і О–Н спиртових груп на поверхні ПВМ (3000 , 3800 см⁻¹), валентним коливанням С=С ароматичних кілець (1590 см⁻¹),

деформаційним коливанням $\text{C}=\text{O}$ в COOH -групі (1425 см^{-1}), а також зникають смуги, що пов'язані із бічними деформаційними коливаннями $\text{C}-\text{H}$ -груп, які містяться на краях ароматичних площин ($< 800\text{ см}^{-1}$), коливаннями $=\text{CH}_2$ -груп (876 см^{-1}) і валентними $\text{C}-\text{H}$ коливаннями в симетричних і асиметричних CH_2 -групах (2850 і 2925 см^{-1} відповідно). Вказані зміни найбільш помітні при обробці в хлоридній і флуоридній кислотах. За даними мікрозондового поелементного аналізу зменшується також концентрація домішкових атомів на поверхні: повністю вимиваються натрій, калій, кальцій і магній, а кількість заліза і кремнію зменшується до 0,1 ат. %.

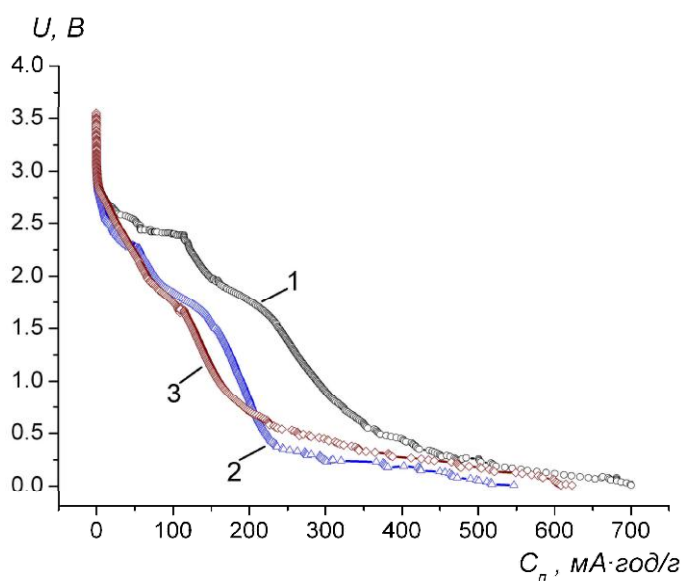


Рис. 3.15. Розрядні криві ЛДС на основі ПВМ, відмитого у хлоридній (1), флуоридній (2) і нітратній (3) кислотах.

З'ясуємо, як зміни структури, морфології і стану поверхні впливають на питомі енергетичні параметри ЛДС на основі хімічно відмитих ПВМ [307]. Згідно результатів гальваностатичних досліджень (рис. 3.15), хімічна обробка ПВМ у всіх кислотах зумовлює зменшення ступеня впровадження x йонів літію і, як наслідок, питомої ємності C_n та енергії E_n . Виняток складає

величина питомої енергії матеріалу, відмитого у HCl , що пояснюється вищою розрядною напругою порівняно з вихідним матеріалом. Відповідно до нумерації кривих на рис. 3.15, питома ємність ЛДС становить 700, 545 і 625 $\text{МА} \cdot \text{год}/\text{г}$, а питома енергія 715, 450 і 470 $\text{Вт} \cdot \text{год}/\text{кг}$. Хімічна обробка нітратною і хлоридною кислотами призводить також до згладжування розрядної кривої при переході від ділянки різкого спаду напруги до стадії плато. При цьому розрядна ємність на вказаних ділянках перерозподіляється наступним чином: 29 % : 71 % (для HNO_3), 41 % : 59 % (для HF) і 50 % : 50 % (для HCl).

У перш чергу, основною причиною спаду розрядної питомої ємності є зменшення питомої поверхні хімічно відмитих ПВМ і, відповідно, ємності, яка затрачається на формування ПТШ. Іншою причиною є зменшення концентрації функціональних груп на поверхні ПВМ, насамперед тих, що містять атоми водню. За даними роботи [308] значна кількість атомів водню на поверхні частинок вуглецю, зв'язаних на периферії ароматичними молекулами, пояснює високу електрохімічну ємність ВМ, отриманих карбонізацією за температур нижче 1000°C.

Незважаючи на зменшення питомої поверхні хімічно відмитих ПВМ і відповідно, геометричних розмірів ПТШ, який формується на ній, та концентрації функціональних груп, які є основними факторами необоротного споживання заряду, процес електрохімічного впровадження йонів літію в дані матеріали за даними циклічної вольтамперометрії носить також необоротний характер (табл. 3.12). Як слідує із результатів табл. 3.12, необоротна ємність ЛДС після першого циклу становить 86 % (для HCl), 87 % (для HF) і 93 % (для HNO₃). На подальших циклах заряду / розряду її величина зменшується. Слід зазначити, що значення оборотної ємності залишається незмінним, як і у випадку карбонізованих і термічно модифікованих ПВМ.

Таблиця 3.12

Кількість заряду, що переноситься при інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію в хімічно відмитих ПВМ

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

Оцінка коефіцієнта дифузії йонів літію в хімічно відмиті матеріали методом ГСПТ дала наступні результати. Для матеріалів, відмитих у флуоридній і хлоридній кислотах, при зростанні ступеня інтеркаляції

величина D лежить в діапазоні $2 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-11}$ см²/с і $4 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-11}$ см²/с відповідно. При відмиванні у нітратній кислоті коефіцієнт дифузії, порівняно із попередніми зразками, на початковій стадії впровадження менший приблизно на порядок і становить $4 \cdot 10^{-10}$ см²/с, а на завершальній стадії процесу його величина становить $2 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

3.5. Дослідження енергоємнісних параметрів лабораторних зразків літієвих джерел струму

Електрохімічне впровадження йонів літію в ПВМ в ЛДС на основі одномолярного розчину солі LiBF_4 в γ -бутиролактоні при невисоких зарядних / розрядних струмах ($\sim C/250$, де $C = 372$ мА·год / г) згідно результатів, наведених у розділах 2 і 3, носить необоротний характер. При використанні ПВМ у ЛЙБ значення струмів, як правило, є значно більшими ($C/20$, $C/10$, $C/5$, C і вище), причому електролітом є розчин літійвмісної солі в декількох розчинниках [257]. Тому щоб з'ясувати можливість використання досліджуваних ПВМ як анодів ЛЙБ, проводилося тестування зразків в умовах, наближених до реальних [309, 310].

Для тестування були вибрані наступні ПВМ:

- 1) матеріал, отриманий карбонізацією рослинної сировини за температури 750°C;
- 2) перший зразок, який пройшов термічну модифікацію за температури 500°C впродовж 2,5 год;
- 3) перший зразок, хімічно відмитий у нітратній, хлоридній, і флуоридній кислотах.

Електроди формувалися механічним перемішуванням активного матеріалу з 5 %-им розчином ПВДФ (полівініліденфторид) в N-метилпірролідоні, який виконує функцію зв'язуючого агента. Масовий вміст полімеру у суміші становив 10 %. Щоб усунути об'єднання частинок ПВМ, суміш поміщали в ультразвукову ванну "Сапфір" загальною потужністю

800 Вт. Після ультразвукової обробки суміш ще раз механічно перемішували впродовж 45 хв, після чого наносили на мідний струмовий колектор – металеву фольгу товщиною 18 мкм (фірма Hohsen Corp., Японія) за допомогою пристрою “Doctor Blade”.

До повного видалення N-метилпірролідону з електроду проводилось попереднє сушіння нанесеної суміші за температури 120°C впродовж 30 хв. Для вирівнювання товщини та ущільнення робочої маси зразки пропускали через валики, після чого круглою насічкою вирубувалися електроди діаметром 16 мм. Отримані електроди сушили при 120°C впродовж 12 год. Масу активної речовини, нанесеної на струмовідвід, визначали послідовним зважуванням металевого струмовідводу і виготовленого електроду.

Літієвий електрод формували в рукавичному боксі фірми MBraun (США), заповненому аргоном. Вміст парів води та кисню в боксі не перевищував 5 ppm. Зі стрічки літію товщини 0,4 мм видаляли тонкий шар продуктів корозії, після чого насічкою діаметром 16 мм вирубували електрод у формі диску.

Для формування лабораторних зразків ЛІБ використовували корпусні деталі первинних елементів монетної конструкції типу CR2016. Перед складанням ЛІБ корпус і кришки елемента знежирювали в ацетоні, використовуючи ультразвукову ванну. Після 5 год сушіння під вакуумом корпус з електродом переносили до боксу. У корпусі з електродом розміщувався змочений електролітом сепаратор Celgard 2400 товщиною 25 мкм. 1 М розчин LiPF_6 у суміші етиленкарбонату / диметилкарбонату / диетиленкарбонату у співвідношенні 1 : 1 : 1 використовували як електроліт. У корпус поміщали герметизуюче кільце і кришку з літієвим електродом. Підготовлений елемент герметично ущільнювали на спеціальному пресі. Товщина зібраного елемента після пресування становила 1,5-1,6 мм.

Характеристики ЛІБ і параметри електродів визначали згідно стандартних методик, а результати дослідження і моделювання виконували, використовуючи програмне забезпечення персональних комп’ютерів:

програмне забезпечення багатоканальних потенціостатів – VMP3 (EC-LAB software V9.42, Bio-Logic-Science Instruments, Франція) та ARBIN (MITS Pro Software of MSTAT 32, Arbin Corporation, США).

Зарядні / розрядні криві отримували за допомогою 32-х каналного потенціостату MSTAT. Даний прилад застосовували для одночасного дослідження великої кількості ЛЙБ за наперед заданими програмами для одного або декількох елементів чи груп елементів. У роботі була досліджена серія із 3-х елементів однакового хімічного складу активного матеріалу для досягнення достовірності результатів. Розряд елементів проводився за постійного струму, густина якого розраховувалася із співвідношення $C/20$.

Згідно отриманих результатів, основна ємність матеріалу витрачається в діапазоні напруг $0 \div 1,2$ В відносно літєвого електроду порівняння (рис. 3.16).

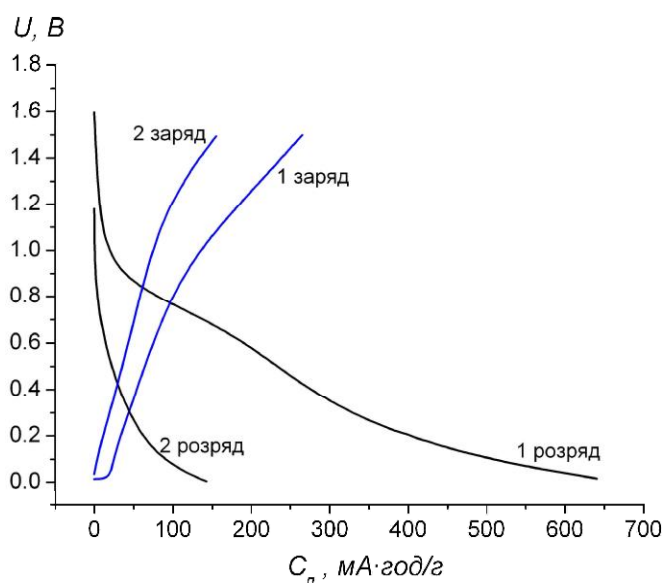


Рис. 3.16. Типові зарядні / розрядні криві ЛЙБ на основі ПВМ.

Усі зразки при першому розряді володіють питомою ємністю, яка перевищує 450 мА·год/г. Починаючи із другого циклу, зарядна і розрядна ємності матеріалів зменшуються до 130-250 мА·год/г, при цьому гістерезис між зарядною і розрядною кривими зменшується. Такий результат свідчить про поступову стабілізацію структури електроду і його перебудову під час циклювання. Із результатів гальваностатичних досліджень слідує (рис. 3.16),

що величина необоротної ємності на першому циклі зменшується до рівня 21 % (табл. 3.13), тоді як для елементів, сформованих за методикою, наведеною у пункті 2.3, дана величина перевищувала 80 %.

Таблиця 3.13

Параметри ЛЙБ на основі ПВМ

ПВМ	$C_{необ}^*$, %	кількість циклів	$C_{необ}^{**}$, %
вихідний	36	95	75
термічно модифікований	59	86	83
хімічно відмитий в HF	21	93	66
хімічно відмитий в HCl	33	75	71
хімічно відмитий в HNO ₃	63	90	91

* після першого циклу; ** після циклювання

Слід зазначити, що незалежно від вибраної технології формування джерела струму, значення необоротної ємності залишається доволі високим: від 110 мА·год/г при відмиванні у HF до 419 мА·год/г при відмиванні у HNO₃. Основною причиною значної необоротної ємності є формування плівки ПТШ. Цілком очевидно, чим більша питома поверхня ПВМ, тим більше затрачається заряду на формування ПТШ. Зокрема, для ПВМ, отриманого карбонізацією, питома поверхня якого рівна 343 м²/г, необоротна ємність становить 207 мА·год/г (36 %), тоді як для термічно модифікованого матеріалу з питомою поверхнею 586 м²/г її значення рівне 375 мА·год/г (59 %).

Розглянемо поведінку досліджуваних електродів при циклюванні, яке проводили в гальваностатичному режимі за густини струму $C/20$ в діапазоні напруг 0,01 – 1,5 В відносно літєвого металевого електроду (рис. 3.17, табл. 3.13). Згідно отриманих результатів, починаючи з другого циклу значення питомої ємності зменшується майже в два рази. При подальшому циклюванні відмінність у величині зарядної і розрядної ємностей зменшується, а кулонівська ефективність перевищує 95 %. Встановлено, що найменшою необоротною ємністю володіє ЛЙБ на основі матеріалу, відмитого у HF – після 93 зарядних / розрядних циклів її значення становить

66 %. Найбільше значення характерне для термічно модифікованого – 86 % (85 циклів) та відмитого у азотній кислоті 91 % (90 циклів) ПВМ.

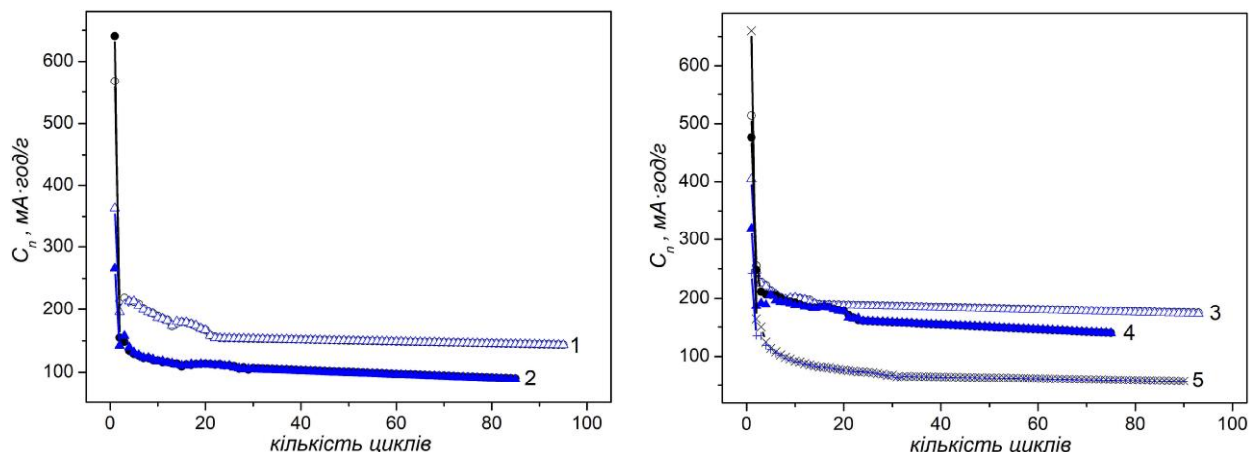


Рис. 3.17. Залежність питомої зарядної / розрядної ємності від кількості циклів ЛЙБ на основі вихідного (1), термічно модифікованого (2), відмитого в флуоридній (3), хлоридній (4) і нітратній (5) кислотах ПВМ.

Таким чином, тривале циклювання не змінює зарядні / розрядні характеристики електроду, що свідчить про високу стабільність електрохімічних характеристик електродних матеріалів на основі ПВМ і можливість їх застосування в ЛЙБ.

3.6. Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал на основі шкаралупи кокосу та антрациту

Щоб з'ясувати, за якими механізмами відбувається процес електрохімічного впровадження йонів літію в інші різновиди ПВМ, для порівняння були проведені дослідження щодо використання в якості електродів ЛДС матеріалів, вихідною сировиною для яких служили шкаралупа кокосу [248] та антрацит [311, 312].

Гідротермальну карбонізацію шкаралупи кокосу здійснювали в автоклаві за тиску водяної пари $(6 \div 8) \cdot 10^5$ Па в діапазоні температур 600 , 1100°C з кроком 100°C. На основі отриманих матеріалів формували ЛДС, які розряджалися за густини струму 40 мкА/см² (2 мА/г).

Із результатів гальваностатичних досліджень слідує, що ступінь

впровадження x та питомі енергоємні параметри C_n і E_n ПВМ немонотонно залежать від температури гідротермальної карбонізації (табл. 3.14).

Таблиця 3.14

Параметри пористої структури та розрядні характеристики ЛДС на основі матеріалів із шкаралупи кокосу

$t_{\text{карб}},$ °C	$S_n,$ м ² /г	$V,$ см ³ /г	x	$C_n,$ мА·год/г	$E_n,$ Вт·год/кг
600	338	0,168	0,31	687	310
700	365	0,154	0,38	844	560
800	403	0,177	0,52	1160	720
900	257	0,146	0,27	595	640
1000	40	0,029	0,22	498	546
1100	14	0,015	0,19	430	515

Максимальні значення x , C_n та E_n характерні для ЛДС на основі зразка, отриманого за температури 800°C. Така поведінка параметрів обумовлена, перш за все, параметрами пористої структури, зокрема, величиною питомої поверхні і загального об'єму пор (табл. 3.14). Спостерігається також кореляція між вказаними параметрами.

Виходячи із отриманих результатів, для подальших досліджень був обраний матеріал, отриманий за температури карбонізації 800°C. Даний зразок піддавали ВТО за температури 500°C впродовж 20, 60, 80, 100, 120 і 140 хв. На його основі виготовлялися електроди ЛДС.

Розрахунок величини питомої ємності та енергії дає підстави стверджувати, що час ВТО, крім температури карбонізації, є важливим параметром, який сильно впливає експлуатаційні параметри ЛДС (табл. 3.15).

Таблиця 3.15

Розрядні характеристики ЛДС на основі ПВМ

Час обробки $\tau,$ хв	$C_n,$ мА·год/г	$E_n,$ Вт·год/кг
20	1250	1025
60	1485	1304
80	1520	1463
100	1590	1610
120	1325	1448
140	1265	1318

Для встановлення впливу структури і морфології матеріалу на ємнісні параметри ЛДС були зняті ізотерми адсорбції / десорбції ПВМ, які за виглядом аналогічні ізотермам, отриманим для термічно модифікованих ПВМ. Залежно від способу формування пористої структури, тобто тривалості ВТО, зразки відрізнялися параметрами питомої поверхні і пористого об'єму (табл. 3.16).

Таблиця 3.16

Структурно-адсорбційні параметри ПВМ

τ , хв	S_n , м ² /Г	S_{micro} , м ² /Г	V , см ³ /Г	V_{micro} , см ³ /Г
20	450	396	0,26	0,20
60	680	564	0,34	0,22
80	940	790	0,50	0,34
100	990	821	0,59	0,39
120	980	831	0,55	0,35
140	880	725	0,49	0,32

Співставляючи результати табл. 3.15 і 3.16, можна стверджувати, що значення енергоємних параметрів ЛДС корелюють із величиною питомої поверхні і загальним об'ємом пор ПВМ. Максимумом питомої ємності та енергії володіє система на основі ПВМ, для якого питома поверхня та загальний об'єм пор є максимальними.

Таким чином, основними факторами, як і в попередніх дослідженнях, що визначають енергонакопичувальну спроможність ЛДС, є структурно-морфологічні властивості матеріалу, які, в свою чергу, значно залежать від технологічних режимів отримання електродних матеріалів (температури і часу активації, тиску карбонізації). Зокрема, використання ВТО дало можливість підвищити питому ємність ЛДС на 37 %, а питому енергію – в 2,25 рази.

Щоб з'ясувати особливості перебігу електрохімічних процесів при впровадженні йонів літію в термічно модифікований ПВМ, було використано метод СЕІ. При моделюванні діаграм Найквіста (рис. 3.18) було використано ЕЕС, подану на рис. 3.19.

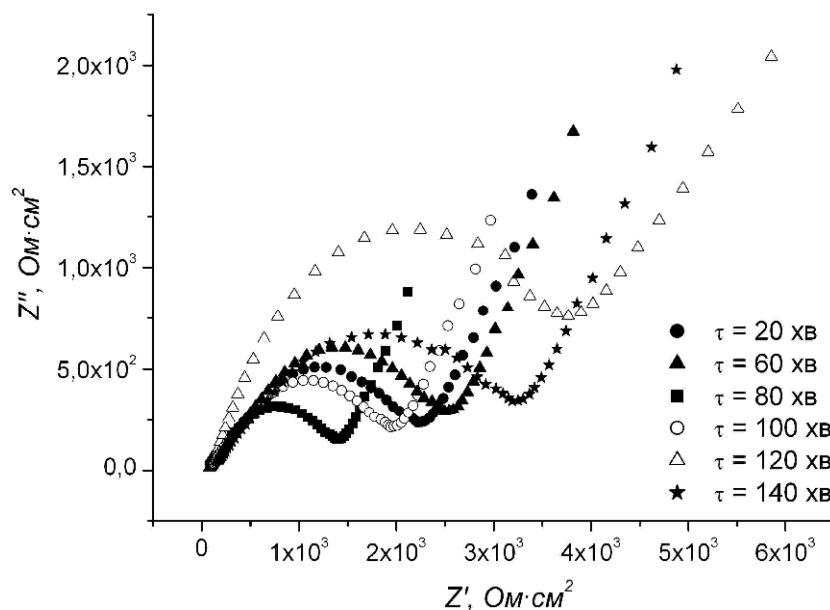


Рис. 3.18. Діаграми Найквіста ЛДС, сформованих на основі ПВМ, термічно модифікованого при 500°C.

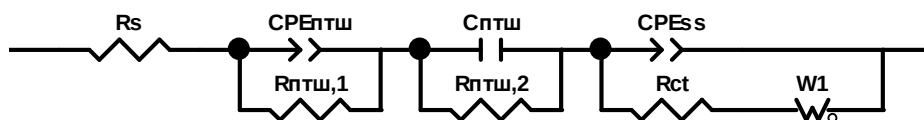


Рис. 3.19. ЕЕС, яка моделює спектри імпедансу літій-вуглецевого електроду.

У даній схемі елемент R_s характеризує опір контактів, підвідних проводів та електроліту. Елемент постійної фази дифузійного типу $CPE_{птш}$ описує дифузію йонів літію в ПТШ. Параметри $R_{птш,1}$ і $R_{птш,2}$ відображають опір компактної і пористої частини ПТШ; $C_{птш}$ – геометричну ємність ПТШ; CPE_{ss} – геометрично розподілену ємність вуглецевої матриці; R_{ct} – опір перенесення заряду через межу розділу ПТШ / електрод; W_o – елемент Варбурга, який характеризує лінійну напівскінченну дифузію йонів літію у ПВМ.

Для даної серії зразків застосування поданої ЕЕС у всьому діапазоні значень $x = 0,01 \div 0,70$ дало можливість достатньо добре наблизити експериментальний спектр до розрахункового. Зокрема, коефіцієнт Крамерса-Кронінга не перевищував $7 \cdot 10^{-5}$, а відмінність експериментальних і модельних результатів – 10 %.

Виходячи із правильності підбору ЕЕС і відповідності елементів схеми реальним фізичним процесам, була досліджена кінетика параметрів елементів при зміні рівноважного електродного потенціалу. Із цією метою був обраний матеріал, що володіє максимальною питомою ємністю та енергією, тобто отриманий ВТО впродовж 100 хв (табл. 3.15).

Властивості структури ПВМ знайшли відгук у вигляді імпедансних спектрів та особливостях зміни параметрів ЕЕС при зростанні ступеня впровадження x (табл. 3.17).

Імпедансні спектри для досліджуваної системи характеризуються добре вираженим напівколом в діапазоні високих і середніх частот, яка відповідає перенесенню йонів літію через межу розділу електроліт / ПТШ та їх перехід через ПТШ. При збільшенні ступеня впровадження x розмір дуги, який визначає поляризаційний опір $R_{ПТШ} = R_{ПТШ,1} + R_{ПТШ,2}$, монотонно зростає до значення $x = 0,23$, а при подальшому впровадженні залишається незмінним (табл. 3.17).

Таблиця 3.17

Параметри ЕЕС, отримані моделюванням спектрів імпедансу Li_xC -електроду

x	R_s , Ом·см ²	$CPE_{ПТШ}$, Ом·см ² /с ^{1/2}	$R_{ПТШ,1}$, Ом·см ²	$C_{ПТШ}$, мФ/см ²	$R_{ПТШ,2}$, Ом·см ²	CPE_{ss} , мФ/см ²	R_{ct} , Ом·см ²	W_o , кОм·см ² /с ^{1/2}
0,02	55,5	286	288	0,06	864	0,002	350	1,29
0,07	55,7	289	306	0,09	875	0,006	371	1,46
0,12	55,4	294	312	0,15	913	0,011	384	1,68
0,16	54,8	297	318	0,28	1016	0,015	395	1,87
0,23	56,1	305	338	0,39	1054	0,024	406	1,97
0,29	55,3	307	342	0,45	1097	0,032	439	2,15
0,44	55,0	318	344	0,49	1102	0,166	658	2,67
0,56	54,9	354	352	0,55	1112	0,287	814	3,15
0,64	54,9	359	355	0,46	1108	0,349	1025	3,78
0,73	55,3	362	357	0,34	1116	0,464	1354	4,65
0,86	55,6	360	359	0,28	1113	0,625	1652	5,47

Така поведінка опору пояснюється формуванням ПТШ не одразу на всій поверхні ПВМ, а на окремих його ділянках. Досягаючи значення $x = 0,23$, уся поверхня матеріалу покривається плівкою ПТШ, після чого відбувається незначне збільшення її товщини, що відображається незначним зростанням параметра $R_{ПТШ}$. Елемент постійної фази дифузійного типу

$CPE_{ПТШ}$ зазнає незначного зростання при зміні x від 0,02 до 0,86. Таку поведінку даного елемента можна також пояснити збільшенням товщини ПТШ, внаслідок чого дифузія йонів літію через нього утруднюється. Ємність $C_{ПТШ}$ змінюється немонотонно при зростанні x , досягаючи максимуму при $x = 0,56$, а потім зменшується внаслідок можливого руйнування (розтріскування) ПТШ.

Співпадіння найбільш високочастотних ділянок спектру, виміряних за різних потенціалів, свідчать про те, що вони повністю визначаються властивостями ПТШ. Таким чином, взаємозв'язок між значеннями елементів ЕЕС і ступенем впровадження, який визначає поведінку Li_xC -електроду на високих частотах, зумовлений, першу за все, впливом межі розділу електроліт / електрод.

Параметри ЕЕС, які характеризують накопичення літію в структурі ПВМ, на відміну від параметрів, які відповідають за формування ПТШ, значного сильніше залежать від концентрації впроваджених йонів. Зокрема, опір стадії перенесення заряду R_{ct} збільшується майже в 5 разів при збільшенні концентрації літію в ПВМ. Більш ніж у 4 рази зростає елемент Варбурга W_o , що також вказує на утруднену дифузію йонів літію в структурі матеріалу при зростанні x . Залежність елемента постійної фази ємнісного типу CPE_{ss} від ступеня впровадження є такою, що при впровадженні літію вона збільшується багатократно.

Основним процесом, який визначає масоперенесення в досліджуваній системі, є дифузія йонів літію. На основі даних СЕІ було оцінено коефіцієнт дифузії літію D на основі формули [313]:

$$W = \frac{|dE/dc_{Li}|}{nF\sqrt{2D}},$$

де величина dE/dc_{Li} розраховувалася із залежності $E = f(c_{Li})$. Встановлено, при збільшенні ступеня впровадження x величина коефіцієнта дифузії зменшується на 2 порядки і лежить в діапазоні $D \sim 10^{-9}, 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

Аналогічна поведінка спостерігається при дослідженні ЛДС, сформованих на основі ПВМ, отриманих з природного донецького антрациту (Україна). Зразки отримували методом парогазової активації в киплячому шарі за температури $800 \div 900^\circ\text{C}$. Для досліджень відібрано 6 зразків активованого антрациту А1-А6, які відрізнялися ступенем активації. Згідно результатів низькотемпературної порометрії (табл. 3.18), досліджувані матеріали в залежності від глибини активації водяною парою відрізняються пористою структурою та площею питомої поверхні [311, 312]. Зокрема, насипна густина досліджуваних матеріалів змінювалась від 0,76 до 0,24 г/см³; питома поверхня від 450 – 990 м²/г, об'єм пор від 0,26 до 0,59 см³/г. При цьому об'єм мікропор становить $0,17 \div 0,23$ см³/г.

Таблиця 3.18

Структурно-адсорбційні та енергоємні параметри ПВМ,
отриманих із антрациту

Зразок	ρ_n , г/см ³	S_n , м ² /г	V , см ³ /г	V_{micro} , м ³ /г	x	C_n , мА·год/г
А-1	0,76	450	0,26	0,20	0,42	940
А-2	0,64	680	0,34	0,18	0,44	979
А-3	0,49	880	0,49	0,23	0,53	1193
А-4	0,54	940	0,50	0,25	0,52	1150
А-5	0,42	980	0,55	0,17	0,52	1157
А-6	0,24	990	0,59	0,17	0,64	1440

Як слідує з результатів гальваностатичних досліджень (електрохімічне впровадження йонів літію здійснювалось в двохелектродних скляних комірках із розділеним анодним і катодним простором за густини струму 40 мкА/см²), значення питомої ємності ЛДС на основі досліджуваних матеріалів корелює з величиною питомої поверхні та загальним об'ємом пор (табл. 3.18). Вплив об'єму мікропор пор є менш визначальним на експлуатаційні параметри ЛДС. Такий результат зумовлений, в першу чергу, збільшенням питомої поверхні, де відбуваються необоротні реакції відновлення електроліту із формуванням ПТШ.

Наявність необоротних процесів під час розряду ЛДС підтверджується результатами циклічної вольтамперометрії (рис. 3.20). Як видно з даного рисунка і даних табл. 3.19, не залежно від часу активації вихідного матеріалу, перший зарядний / розрядний цикл ЛДС, сформованих на основі досліджуваних матеріалів, пов'язаний із значними втратами заряду (від 80 до 90 %). Спостерігається також тенденція до збільшення величини Q^- при першому розряді при зростанні часу активації антрациту за рахунок зростання питомої поверхні матеріалу. При подальшому циклюванні величина необоротної ємності зменшується. Даний результат свідчить про те, що при першому розряді формування ПТШ не завершується, а відбувається при подальшому циклюванні.

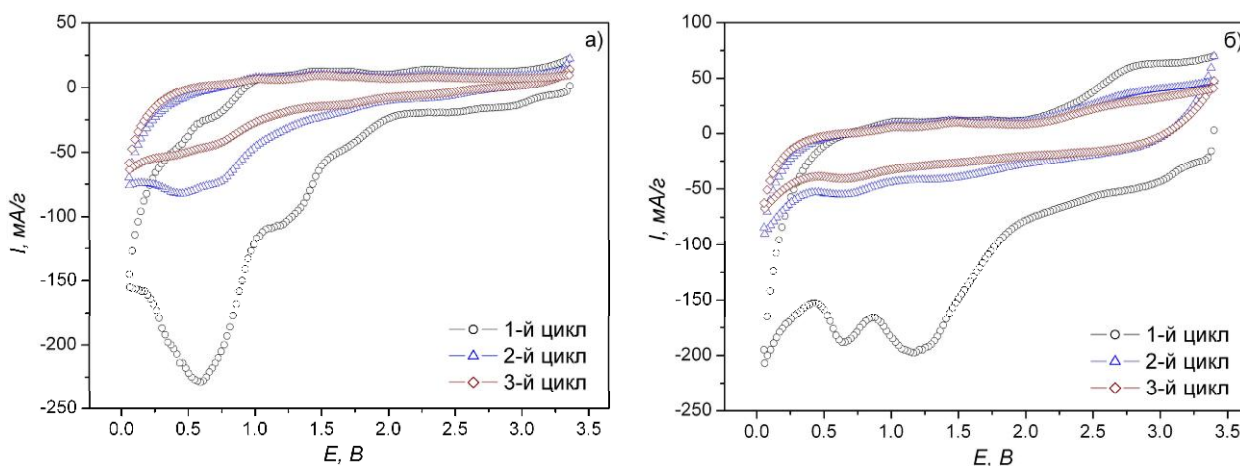


Рис. 3.20. Циклічні вольтамперограми ЛДС на основі зразків А-1 (а) та А-6 (б).

Таблиця 3.19

Кількість заряду у процесах інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію в ЛДС на основі антрациту

Зразок	1 цикл		2 цикл		3 цикл	
	Q^- , Кл	Q^+ , Кл	Q^- , Кл	Q^+ , Кл	Q^- , Кл	Q^+ , Кл
А-1	1,59	0,15	0,58	0,13	0,37	0,12
А-6	1,85	0,35	0,56	0,28	0,41	0,23

Зарядна ємність Q^+ , яка характеризує оборотний електрохімічний процес $C + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xC$, впродовж перших трьох зарядних / розрядних циклів дещо зменшується.

У даному розділі встановлено, що термічна модифікація ПВМ, отриманого карбонізацією вихідної сировини за температури 750°C, зумовлює збільшення питомої поверхні і загального об'єму пор. Залежно від температури модифікації отриманий матеріал сформований вуглецевими кластерами радіусом 7, 13 нм, що складаються з нанокластерів радіусом 1,5, 3 нм. Ріст тривалості модифікації призводить до збільшення розмірів вуглецевих наночастинок і фрактальних кластерів та зумовлює перехід від фрактальної до гладкої поверхні поділу ($D_s = 2$).

Термічно модифіковані за температур 300, 400 і 500°C ПВМ володіють в 3, 80 разів меншою питомою електропровідністю відносно вихідного зразка, що спричинено сильним розвитком мікро- і мезопор, які виконують роль бар'єрів для переносу заряду, а також 8 ÷ 15 %-им збільшенням вмісту кисню на поверхні частинок ПВМ, що призводить до формування на краях графітових фрагментів кисневих функціональних груп.

З'ясовано, що максимальним значенням питомої ємності (~ 1510 мА·год/г) та питомої енергії (~ 1590 мА·год/г) володіють ЛДС на основі ПВМ, модифікованих за температур 400 і 500°C впродовж 2,5 год, що відповідно в 1,3 та 2,3 рази більше, ніж для ЛДС на основі вихідного зразка. Така поведінка обумовлена збільшенням частки заряду, затраченого на відновлення функціональних груп і формування ПТШ, та зменшення частки заряду, затраченого на формування нестехіометричних сполук впровадження Li_xC .

Розкриття внутрішньої пористості, збільшення частки мезопор та формування ідеальнішого за структурою ПТШ створює сприятливіші кінетичні умови для впровадження йонів літію в термічно модифікований ПВМ ($t_{mod} = 400^\circ C$, $\tau_{mod} = 2,5$ год), внаслідок чого коефіцієнт дифузії йонів літію більш ніж у 2 рази перевищує дану величину для немодифікованого матеріалу і при збільшенні ступеня інтеркаляції за даними СЕІ становить $5 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-11}$ см²/с та $9 \cdot 10^{-9}$, $2,7 \cdot 10^{-11}$ см²/с за даними ГСПТ.

Хімічна обробка вихідного ПВМ у кислотах зумовлює зменшення

питомої поверхні, збільшення розміру пор та зменшення фрактальної розмірності поверхні внаслідок травлення приповерхневого шару частинок вуглецю, що зумовлює його згладжування, зменшення шорсткості (фрактальності) та злиття мікропор в мезопори. У поєднанні із зменшенням концентрації поверхневих функціональних груп на поверхні частинок вуглецю це призводить до зниження питомої ємності і питомої енергії ЛДС на їх основі у 1,5 рази по відношенню до вихідного матеріалу.

Тестування макетів ЛДС за густин струму $C/20$ вказують на стабільність його роботи впродовж тривалого циклювання (більше 90 зарядних / розрядних циклів) – розрядна ємність зберігається на рівні 150 мА·год/г, а кулонівська ефективність перевищує 95 %.

З'ясовано, що значення енергетичних параметрів ЛДС, сформованих на основі ПВМ, отриманих із шкаралупи кокосу і антрациту, корелюють із величиною питомої поверхні матеріалів і загальним об'ємом пор, а процеси, що протікають в електрохімічній системі $\text{Li} | \text{LiBF}_4$ (γ -бутиролактон) $| \text{C}$, пов'язані із необоротним утворенням ПТШ та оборотним формуванням нестехіометричних фаз впровадження Li_xC .

Література до розділу

46, 248, 257, 258, 285, 296-313.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦІВ, ОТРИМАНИХ ІЗ МОНО(ДИ)САХАРИДІВ

Вуглецеві матеріали, отримані в результаті термодеструкції полімерів, а також природної сировини – деревини, оболонок фруктових кісточок, відходів харчових продуктів, знайшли широке застосування в сучасній науці і техніці. Вони використовуються як адсорбенти, носії каталізаторів, мембрани для розділення газових сумішей, із них виготовляють електроди ЛДС та ЕК тощо.

На даний час з'ясовано, що фізико-хімічні властивості синтетичних ВМ сильно пов'язані з хімічним станом і будовою вихідної сировини. Циклічна будова органічної сировини є однією з головних ознак її придатності як прекурсору для одержання ВМ, що володіють необхідними електрофізичними і морфологічними властивостями. У процесі термолітичного розкладу, зокрема, моно- чи дисахариду, повинні формуватися поліароматичні вуглецеві молекули та утворюватися графеновмісні кристаліти. Моно- і дисахаридам властива таутомерія, а також існування діастереоізомерів. Очевидно, що вказані чинники вноситимуть відповідний вклад у перебіг карбонізаційного процесу і формування структури ВМ. Нез'ясованість перебігу процесів деструкції при термолітичному розкладі моно- і дисахаридів та відсутність інформації щодо термоокиснюючої активації вуглецю малими дозами атмосферного кисню, обмежує застосування вуглеводів для отримання високопористих матеріалів.

Тому було поставлено завдання дослідити процеси термолітичного розкладу глюкози (як моносахариду) і двох дисахаридів (лактози, що сформована із β -D-галактопіранози і α -D-глюкопіранози), та сахарози, що сформована із α -D-глюкопіранози і β -D-фруктофуранози), з'ясувати будову і морфологію ПВМ, одержаних із використанням вказаних прекурсорів та активованих за умов обмеженого доступу окиснюючої атмосфери, та встановити можливості застосування даних матеріалів як електродів ЕК.

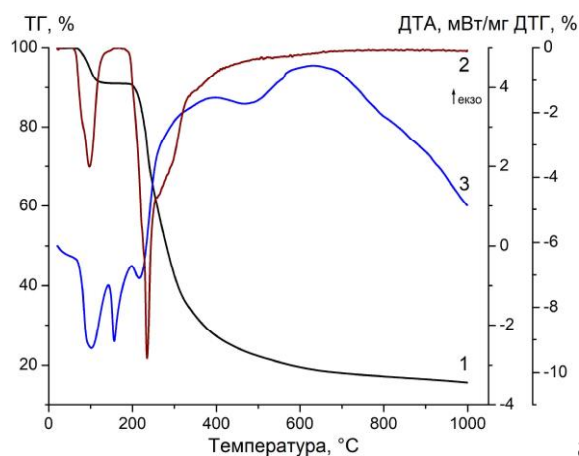
4.1. Фізико-хімічні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих з використанням глюкози, лактози і сахарози

Кристалогідрат глюкози $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ використовували як моносахарид у дериватографічних дослідженнях і як прекурсор для отримання ПВМ. Фізико-хімічні характеристики глюкози відповідали ДСТУ 4464:2005. Крім неї, в зазначених експериментах застосовували D-лактозу $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ (ТУ 6-09-2293-77) і сахарозу $C_{12}H_{22}O_{12}$ (ДСТУ 4623-2006) [314].

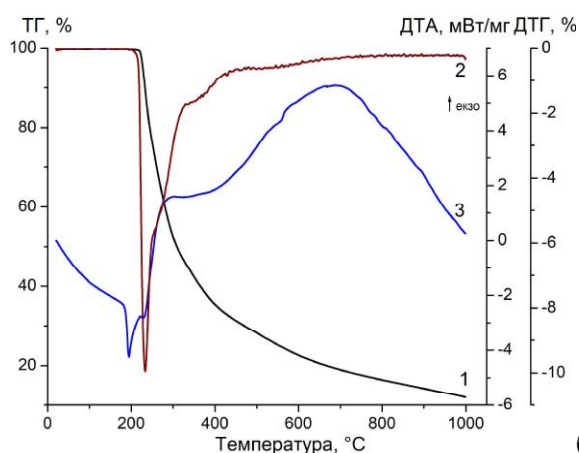
Із метою дослідження аналітичних характеристик карбонізованих матеріалів базові зразки одержували термолітичним розкладом глюкози, лактози і сахарози за температури 400°C . Дані матеріали позначені відповідно Г400, Л400 і С400.

Термоокиснюючу активацію ПВМ, одержаних в результаті карбонізації вуглеводів, здійснювали прожарюванням матеріалів у керамічних контейнерах за температур 800 і 1000°C впродовж 30 хвилин (їм відповідають позначення Г800, Л800, С800 та Г1000, Л1000, С1000). Обмежений доступ кисню із повітряної атмосфери до матеріалу в контейнері здійснювався крізь мезопори його стінок. Контейнери у вигляді стаканів з кришками виготовлялися із білої алюмосилікатної глини (м. Слов'янськ, Україна). Корегування розміру пор керамічних контейнерів з пористістю $\sim 20\%$ здійснювали 4-5 разовим просочуванням виробів концентрованим розчином $AlONO_3 \cdot 2H_2O$, їх висушуванням і прожарюванням за температури 800°C . Мезопористий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, що заповнював макропори керамічного контейнера, мав пори розміром ~ 5 нм. Герметичність між циліндричним контейнером і кришкою забезпечувалася набиванням азбестової нитки в проміжок між зовнішньою кільцевою смужкою контейнера і внутрішньою поверхнею бортика кришки.

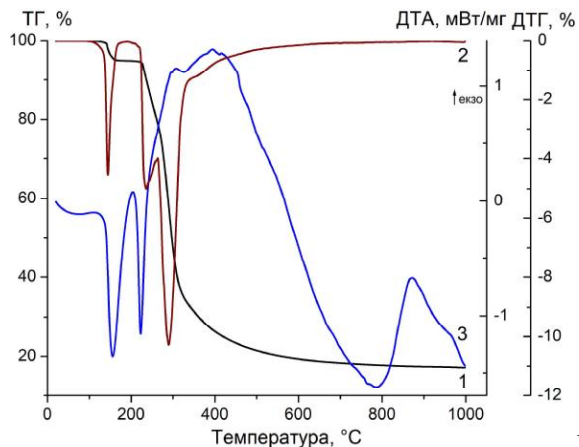
Дериватографічні залежності термолітичного розкладу глюкози, сахарози та лактози (рис. 4.1) дали можливість виділити процеси дегідратації, плавлення, карамелізації і карбонізації вуглеводів та структурну перебудову



а)



б)



в)

Рис. 4.1. Температурно-дериватографічні залежності розкладу глюкози (а), сахарози (б) і лактози (в): ТГ (1), ДТГ (2) та ДТА (3) криві.

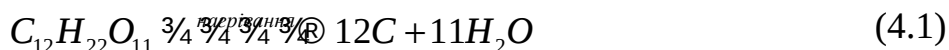
температур 200-230°C, у сахарозі – 218-260°C, а в лактозі – 230-343°C. При цьому втрата H_2O у матеріалі відповідно становить 1, 5 і 3 молі. Карбонізація карамелізованих продуктів супроводжується виділенням теплової енергії і вилученням води. ПВМ із карамелізованої глюкози утворюється за

утвореного ПВМ (табл. 4.1). Вода з кристалогідрату лактози і глюкози вилучається в діапазоні температур відповідно 100-175°C і 65-145°C. Максимальна швидкість видалення води із глюкози реєструється на ДТГ-кривій при 96°C, а з лактози – при 144°C (рис. 4.1, а, в, крива 1).

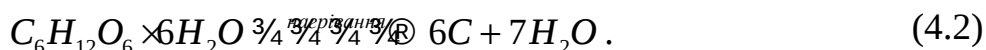
Видалення кристалогідратної води, плавлення і карамелізація супроводжуються поглинанням теплової енергії. Інтенсивний ендотермічний ефект на ДТА-кривій для лактози з мінімумом при 160°C пов'язаний з видаленням кристалогідратної води і трансформацією її структури в безводну α -форму (рис. 4.1, в, крива 3). Процес плавлення глюкози, сахарози і лактози відбувається відповідно за температур 160, 197 і 220°C без зміни маси прекурсорів.

При карамелізації молекули розплавлених вуглеводів об'єднуються як результат конденсації їх гідроксильних груп. У глюкозі вказаний процес відбувається за

температур 230-322°C, із сахарози – 260-355°C, а з лактози – 230-343°C. Під час даного процесу із матеріалів видаляється відповідно 5, 6 і 8 молей H_2O . Після завершення карбонізації частка утвореного ПВМ по відношенню до молярної маси глюкози і лактози становить 40 %, а сахарози – 42 %. Отримані значення узгоджуються із результатами, розрахованими за схемою термолізу прекурсорів. Зокрема, для сахарози:



і глюкози:

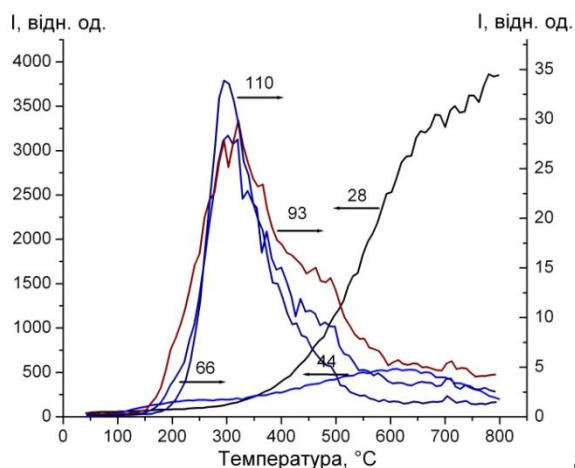


Таблиця 4.1

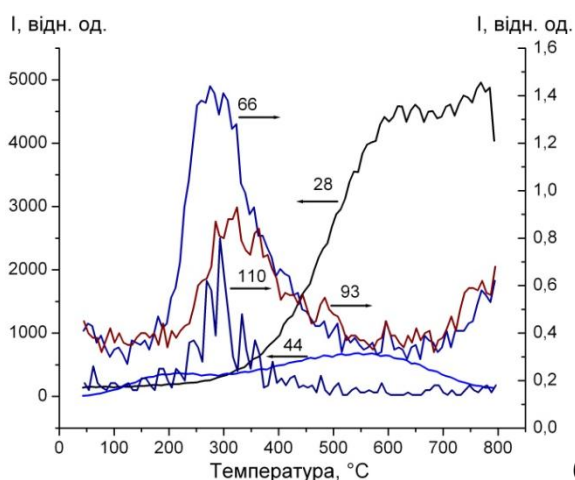
Перебіг фізико-хімічних процесів термолізу глюкози, сахарози та лактози внаслідок їх нагрівання до температури 1000°C

Найменування фізико-хімічних процесів та їх характеристики	Прекурсор, його брутто формула		
	Глюкоза $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{12}$	Лактоза $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$
Дегідратація прекурсору: температурний інтервал, °C втрата води, моль	65-145 1	– –	100-175 1
Плавлення прекурсору: температура процесу, °C	160	197	220
Карамелізація продукту: температурний інтервал, °C втрата води, моль	200-230 1	218-260 5	220-230 3
Карбонізація продукту: температурний інтервал, °C втрата води, моль відносна маса утвореного ПВМ, %	230-332 5 40	260-355 6 42	230-343 8 40
Упорядкування структури ПВМ: температурний інтервал, °C залишок ПВМ, % втрата ПВМ в даному процесі, %	332-1000 16 60	355-1000 12 75	343-1000 18 55

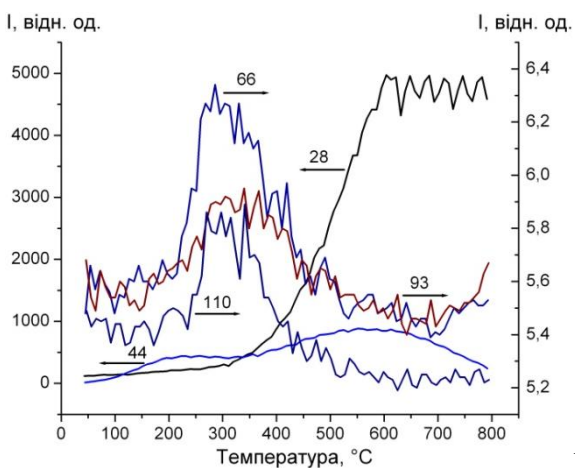
Подальше нагрівання утвореного ПВМ в захисній атмосфері не повинно б супроводжуватися втратою його маси. Проте, згідно даних ТГ-аналізу при збільшенні температури до 1000°C карбонізовані матеріали втрачають свою



а)



б)



в)

Рис. 4.2. Десорбційні мас-спектри ВМ, одержаних термолізом глюкози (а), сахарози (б) і лактози (в): кластери C_4H_2O (66 а.о.м.), C_5HO_2 і C_6H_5O (93 а.о.м.), $C_6H_6O_2$ і C_9H_2 (110 а.о.м.), молекули CO (28 а.о.м.) і CO_2 (44 а.о.м.) і

масу. Наприклад, вуглець, отриманий із глюкози, зменшує масу на 60 %, а ПВМ із сахарози і лактози – відповідно на 75 і 55 %.

Дослідження зміни маси карбонізованих матеріалів проводилося також методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС) [315]. Вимірювальний комплекс містив однополярний квадрупольний мас-аналізатор МХ 7304 А (Суми, Україна) з пристроєм для йонізації матеріалів електронним ударом, вакуумну систему на основі насосу НМД 0,16-1, нагрівальний елемент РІФ-101 з терморегулюючим пристроєм, кварцову кювету для зразків та комп'ютерну систему реєстрації спектрів [316]. Чутливість мас-аналізатора в діапазоні 1-400 а.о.м. становила 10^{-8} г. Швидкість зростання температури досліджуваних матеріалів – $1^\circ C \cdot xh^{-1}$. Як показали результати досліджень, зменшення маси пов'язане із сублімаційним випаровуванням із об'єму ПВМ кластерів масою 66, 93 та 110 а.о. (рис. 4.2). Найбільша інтенсивність сублімації кластерів

реєструється за температури 270-280°C з вуглецю, одержаного в керамічному контейнері з глюкози за температури 400°C. Серед них з більшою кількістю на 8-10 % домінують кластери з 110 а.о.м. Зростання температури до 500°C приводить до зниження кількості летких кластерів з 93 а.о.м. на 57 %, а кластерів із 66 та 110 а.о.м. відповідно на 70 і 87 %. За температури 800°C сублімованих кластерів із масою 93, 66 та 110 а.о.м. стає менше відповідно у 2,8; 3,0 та 8,3 рази. Характерно, що ПВМ, одержаний з лактози за температури 400°C при обмеженому доступі атмосферного кисню, знижує свою сублімаційну активність у 5 разів, а матеріал з сахарози – у 22 рази.

Оскільки карбонізація розплавленого прекурсору супроводжується вилученням пари води і його вспіненням, тому в одержаному ПВМ після подрібнення частинки мають пластинчасту форму і їх товщина може становити 5-40 нм.

Вивчення морфологічного стану зразків Л800 і С800 методом трансмісійної електронної мікроскопії (мікроскоп JSM2100F, прискорююча напруга 200 кВ) в режимі високого розрізнення (масштаб зображень 5 і 10 нм) дало можливість встановити, що текстура матеріалу, отриманого із лактози, сформована з пластівчастих кристалітів, більшість яких мають товщину ~0,4 нм і розмір пелюсток 0,4-5 нм (рис. 4.3, а, б). Кристаліти зверху виглядають сірими, а збоку – чорними. На зображенні пори світлі і за формою та розмірами подібні до кристалітів. Текстура вуглецю з глюкози та сахарози сформована переважно з кристалітів, які мають форму глобул розміром 2,4-3 нм (рис. 4.3, в, г). Нанорозмірні графени розміром 1-5 нм формують випадкову аморфну структуру вуглецю, підтвердженням чого є Х-променеві дифрактограми ПВМ на основі лактози (рис. 4.4), а також електроннограми матеріалів, наведені у нижньому кутку справа на рис. 4.3, а, в.

Для зразка Л400 спостерігається основна лінія при $2\theta = 22^\circ$ та менш інтенсивний розмитий рефлекс при 43° . Якщо будову мікрокристалітів ПВМ

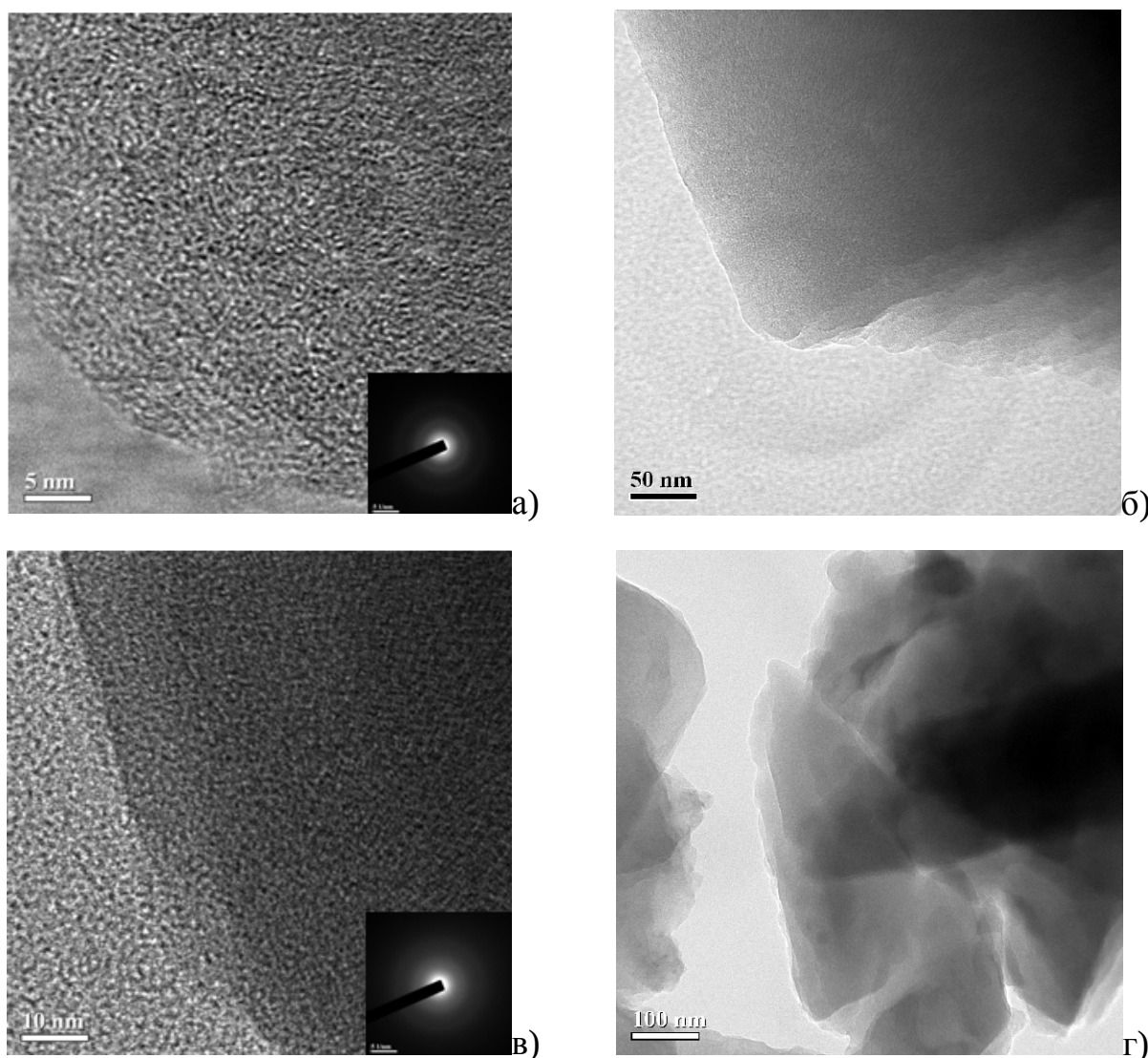


Рис. 4.3. Зображення частинок ПВМ, отриманих із лактози (а, б) і сахарози (в, г). У нижньому кутку справа на рис. а) і в) приведені електронограми матеріалів.

співставляти зі структурою гексагонального графіту (просторова група симетрії $P6_3/mmc$), то рефлексам з кутами 22° і 43° можна приписати індекси дифракції (200) та (101). Для зразків Л800 (23° і 43°) і Л1000 ($24,2^\circ$ і $43,6^\circ$) другий рефлекс є значно інтенсивніший. Міжплощинна відстань, розрахована за вказаними індексами, рівна 0,404 і 0,199 нм (Л800) та 0,367 і 0,207 нм (Л1000). Для гексагонального графіту ці відстані відповідно рівні 0,338 та 0,202 нм [317, 318]. Отже, збільшення температури активації призводить до певного упорядкування структури вуглецю; проте, вона ще залишається турбостратною [317, 318] із більшими міжплощинними відстанями порівняно із відстанями в графіті.

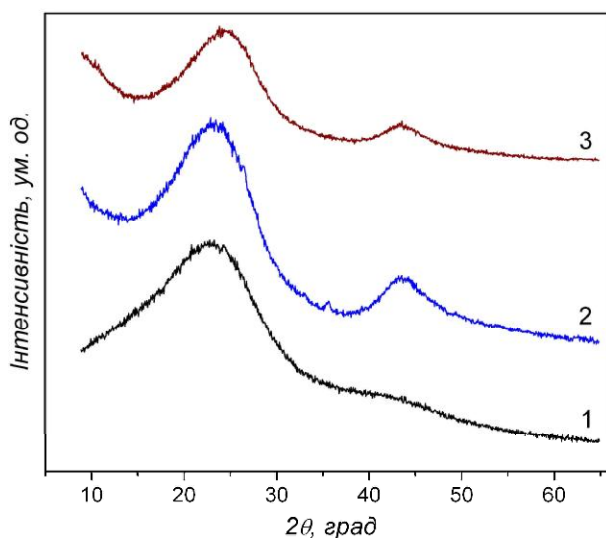


Рис. 4.4. X-променеві дифрактограми ПВМ на основі лактози: Л400 (1), Л800 (2) та Л1000 (3).

Незбалансований хімічний стан ПВМ, зумовлений наявністю в їх структурі гетероатомів Оксисену і Гідрогену, є сприятливим для формування на їх поверхні за відповідної температури малих кластерів C_4H_2O (66 а.о.м.), C_5HO_2 або C_6H_5O (93 а.о.м.) та $C_6H_6O_2$ або C_9H_2 (110 а.о.м.). Формування кластерів обумовлено зміною валентного стану електронів поверхневих атомів

Карбону. Перехід атомів із sp^2 - в sp -стан обумовлює формування ланцюжкових карбіноїдних кластерів із подвійними зв'язками між атомами Карбону. Будова кластерів несумісна зі структурою ПВМ, тому вони відокремлюються від матриці і переходять у газову фазу (сублімуються).

Автори [319] на основі квантово-хімічних розрахунків структури та реакцій між вуглецевими кластерами запропонували та обґрунтували модель утворення в дуговій плазмі фулеренів та вуглецевих нанотрубок шляхом злиття кільцевих C_{10} та зіркових C_{10} кластерів. Головним проміжним об'єктом у цій моделі є карбододекаедр C_{20} .

Утворення на поверхні піролітичного вуглецю кластерів C_4 , C_5 та C_9 , їх відщеплення від матеріалу-матриці є цікавим явищем, оскільки малі кластери можна використовувати для одержання наноалотропних модифікацій вуглецю – фулеренів, нанотрубок, графену, тощо.

Дослідження структурно-морфологічних особливостей ПВМ, отриманих із сахаридів, проводилося також методами МКХР [320] і низькотемпературної порометрії [314, 321].

Із даних МКХР слідує, що для зразка Л800 на залежності $I = f(s)$ (рис. 4.5, а) в діапазоні хвильового вектора (s_1, s_2) присутня лінійна ділянка з нахилом $n = 3,35$, якій властива степенева залежність $I(s) \sim s^{-n}$. Оскільки

$3 < n < 4$, то можна стверджувати про формування фрактальної поверхні поділу між порами і вуглецевою основою матеріалу. Фрактальна розмірність поверхні $D_s = 6 - n = 2,65$, суттєво перевищує значення $D_s = 2$ для гладкої міжфазної поверхні. Аналізу функції розподілу пор (рис. 4.6, а) в наближенні полідисперсних сфер дає підстави стверджувати, що основний внесок у формування пористої структури матеріалу вносять мікропори радіусом $r_g = 1,4$ нм і мезопори $r_g = 4,7$ нм. Їх сумарний внесок у пористий об'єм ≈ 40 %. Слід відзначити суттєвий внесок (≈ 60 %) більших мезо- та макропор з широким розподілом радіусів до ~ 60 нм.

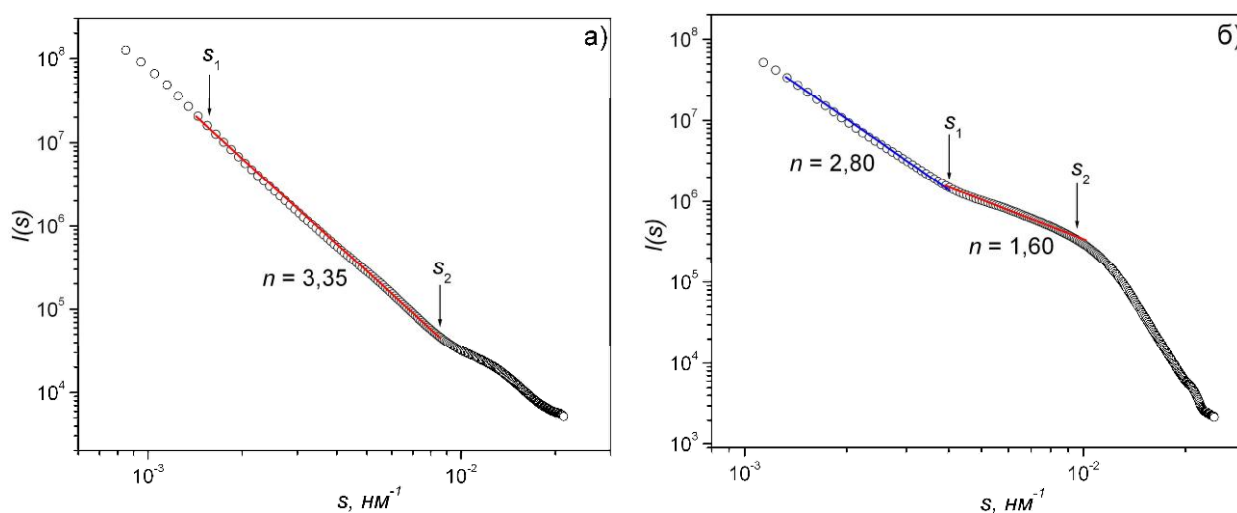


Рис. 4.5. Криві МКХР для ПВМ Л800 (а) та Л1000 (б).

Зразок Л1000 характеризується принципово іншою структурою. Зокрема, на кривій інтенсивності розсіяння (рис. 4.5, б) в діапазоні (s_1, s_2) існує лінійна ділянка з нахилом $n = 1,60$, причому $1 < n < 3$. Даний результат свідчить про формування фрактальної структури принципово іншого типу, а саме об'ємної (масової) фрактальної структури, розмірність якої $D_v = n$. Можна припустити, що збільшення температури карбонізації до 1000°C ініціює процес графітизації ПВМ і зумовлює формування графітоподібних кластерів. У даному випадку формування фрактальної об'ємної структури можна пояснити, як результат агрегації кластерів. Крім того, на кривій інтенсивності при $s < s_1$ присутня лінійна ділянка з нахилом $n = 2,80$, що є близьким до $n = 3$, яке відповідає розсіянню тривимірними об'єктами. За

нижньою межею самоподібності фрактальних агрегатів можна оцінити розмір кластерів $L \gg 2p/s_2 \gg 6$ нм. У результаті агрегації формуються тривимірні вуглецеві частинки розміром ~ 50 нм. Даний результат оцінено з початкової ділянки кривої розсіяння згідно формули Гін'є

$$I(s) : \exp \left[-\frac{1}{3} s^2 r_g^2 \right].$$

Ділянка кривої при $s > s_2$ відповідає розсіянню мікро- і

мезопорами з найбільш імовірними радіусами відповідно $r_g = 1,4$ нм і $r_g = 2,7$ нм, сумарний внесок яких в пористий об'єм становить ≈ 85 %. Із функції розподілу пор слідує, що даний зразок володіє більш однорідною пористою структурою з вузьким розподілом радіусів пор (рис. 4.6, б).

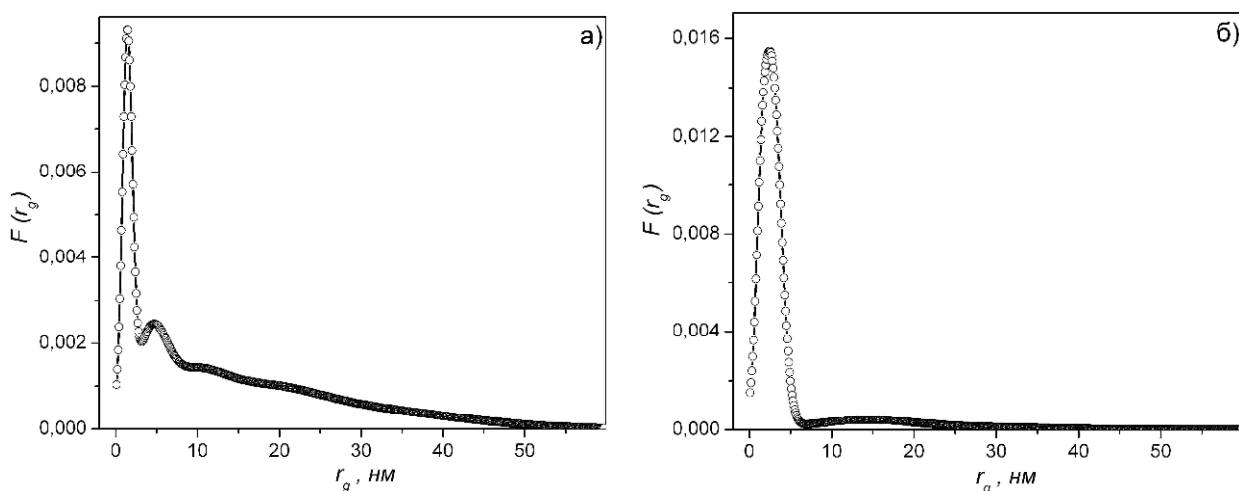


Рис. 4.6. Розподіл радіусів пор за розмірами для зразків Л800 (а) і Л1000 (б).

Проаналізуємо, які зміни відбуваються із пористою структурою матеріалів, отриманих при карбонізації сахарози. Для зразка С800 на кривій інтенсивності $I = f(s)$ в діапазоні (s_1, s_2) спостерігається лінійна ділянка з нахилом $n \approx 3$, що свідчить про розсіяння тривимірними вуглецевими кластерами, розмір яких можна оцінити за формулою $L \gg 2p/s_1 \gg 35$ нм (рис. 4.7, а). На відміну від зразка Л800, в даному матеріалі не проявляється ознак формування поверхневої фрактальної структури. Як показав аналіз функції розподілу пор (рис. 4.8, а), даний матеріал характеризується мікропористою структурою, а основний внесок в пористий об'єм (~ 60 %) вносять мікропори радіусами $r_g = 0,95$ нм і $r_g = 1,8$ нм.

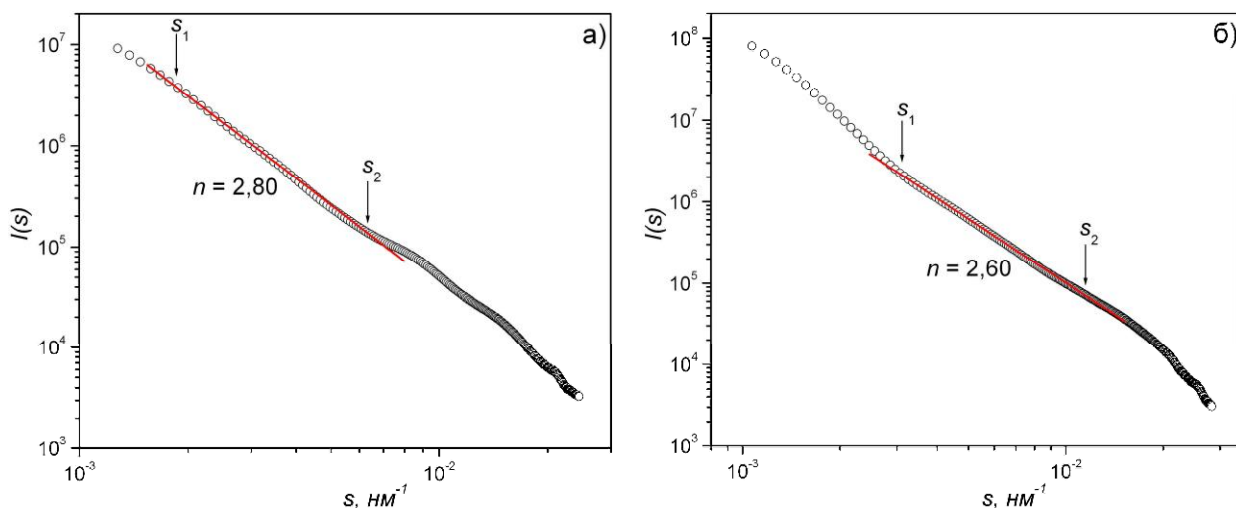


Рис. 4.7. Криві МКХР для ПВМ С800 (а) та С1000 (б).

Як і у попередньому випадку, карбонізація сахарози при 1000°C зумовлює суттєву перебудову структури матеріалу. У діапазоні значень (s_1, s_2) спостерігається лінійна ділянка з нахилом $n \approx 2,60$, що свідчить про формування достатньо щільноупакованої об'ємної фрактальної будови в результаті агрегації графітоподібних кластерів розміром $L \gg 2\pi/s_2 \gg 5$ нм в агрегати з характерним розміром близько 45 нм (рис. 4.7, б). Слід зауважити, що радіус мікропор майже не змінюється при збільшенні температури карбонізації, проте спостерігається зменшення їх об'ємної частки до 45 % (рис. 4.8, б).

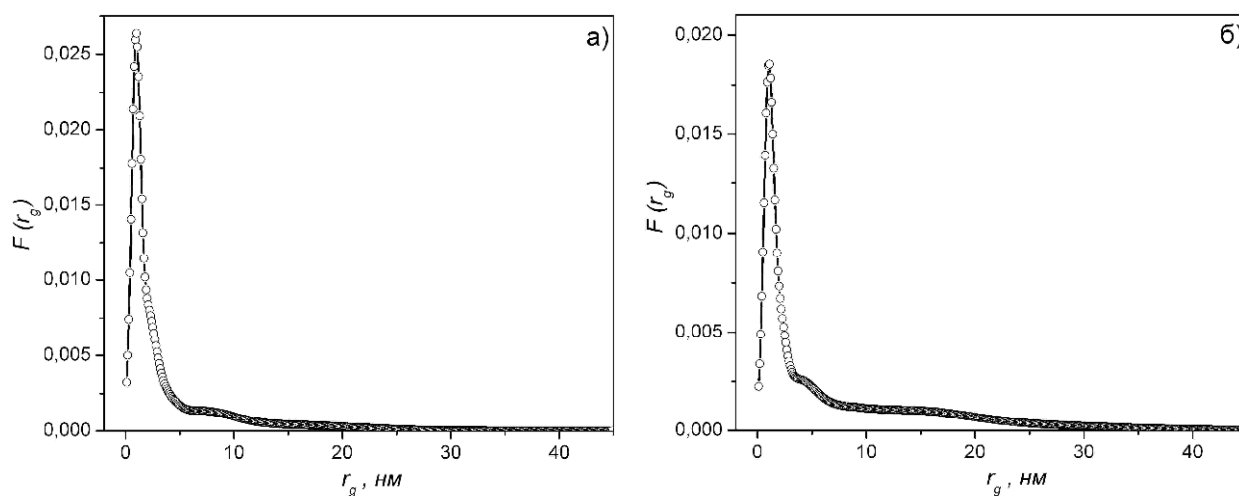


Рис. 4.8. Функції розподілу радіусів пор за розмірами для ПВМ С800 (а) та С1000 (б).

Що стосується пористої структури зразків, отриманих карбонізацією глюкози, то на залежності $I = f(s)$ для зразка Г800 спостерігається монотонний спад інтенсивності, що свідчить про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей (рис. 4.9, а). Аналіз функції розподілу пор (рис. 4.10, а) виявляє мікропористу структуру зразка, близько 50 % пористого об'єму якого становлять пори радіусом $r_g = 1,4$ нм.

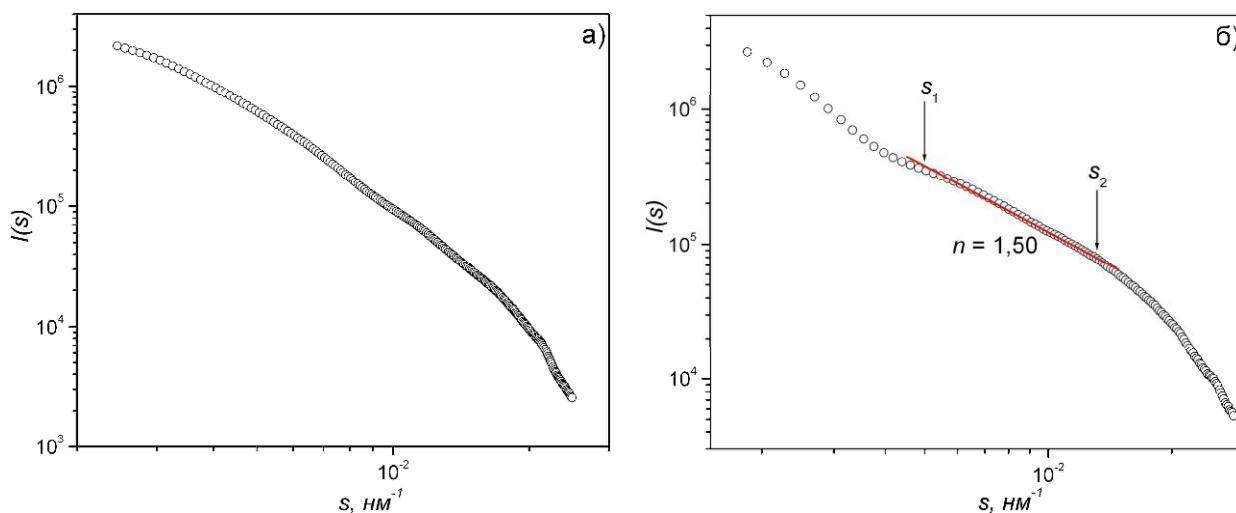


Рис. 4.9. Криві МКХР для ПВМ Г800 (а) та Г1000 (б).

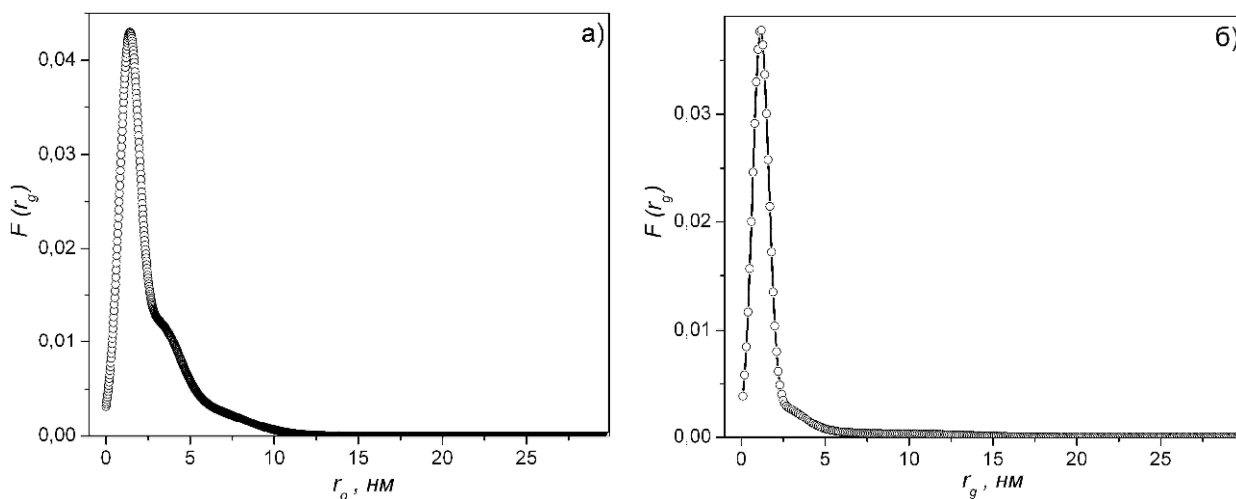


Рис. 4.10. Функції розподілу радіусів пор за розмірами для ПВМ Г800 (а) та Г1000 (б).

Структурні зміни, спричинені підвищенням температури карбонізації до 1000°C, повністю аналогічні тим, які спостерігались підчас карбонізації лактози та сахарози. Можна стверджувати про формування фрактальної

об'ємної структури розмірністю $D_v = 1,50$ за рахунок агрегації кластерів розміром $L \gg 2r/s_2 \gg 5$ нм (рис. 4.9, б). Зразок характеризується мікро-мезопористою структурою, об'ємна частка пор з радіусами $r_g = 1,1$ нм і $r_g = 2,5$ нм становить близько 90 % пористого об'єму матеріалу (рис. 4.10, б).

Результати розрахунків параметрів пористої структури згідно наведених у розділі 2 співвідношень наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Параметри пористої структури ВМ, отриманих із сахаридів

Зразок	w	ρ_m , г/см ³	ρ_x , г/см ³	r_g^* , нм	R_g^{**} , нм	R_p , нм	S_n , м ² /г
Л800	0,73	0,54	2,0	1,4	29	2,9	503
Л1000	0,69	0,62	2,0	1,4	25	2,1	657
С800	0,61	0,77	2,0	0,95	15	2,9	426
С1000	0,65	0,70	2,0	1,0	23	3,3	394
Г800	0,68	0,64	2,0	1,4	6	2,7	504
Г1000	0,70	0,60	2,0	1,2	9,2	4,0	350

* мінімальний радіус інерції пор, ** максимальний радіус інерції пор.

Із результатів проведених обчислень слідує (табл. 4.2), що досліджувані матеріали володіють високою питомою поверхнею (від 350 до 657 м²/г) і значною пористістю (більше 0,6). Крім того, спостерігаються немонотонні зміни пористої структури матеріалів при підвищенні температури термоокиснюючої активації до 1000°C: для матеріалів, отриманих із сахарози і лактози, питома поверхня зменшується відповідно на 8 і 31 %, тоді як ПВМ на основі лактози вона зростає на 31 %.

За даними низькотемпературної порометрії більшість ізотерм адсорбції / десорбції азоту ПВМ характеризуються відкритою петлею гістерезису (рис. 4.11). Причиною цього може бути наявність довгих і вузьких пор з вузькими шийками, розмір яких є близьким до розміру молекул азоту [46]. Зазначимо, що зразок Г400 характеризується дуже малою відкритою пористістю, тому ізотерма адсорбції не була записана. Проте, даний матеріал володіє закритою пористістю, величина якої, згідно методу МКХР, становить 185 м²/г.

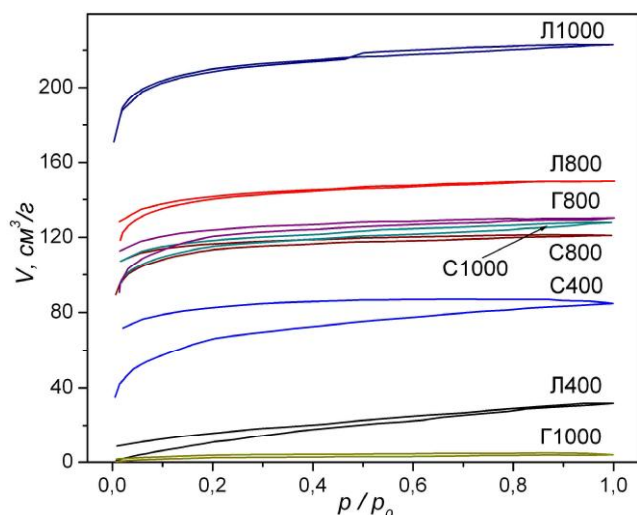


Рис. 4.11. Ізотерми адсорбції / десорбції азоту ПБМ, одержаних із сахаридів.

Диференціальний РПР ($\sim dV/dx$) був розрахований quenched solid DFT (QSDFT) і 2D-nonlocal DFT (2D-NLDFT) [322, 323] методами згідно моделі щілиноподібних пор. Крім того, була також застосована комплексна модель з щілиноподібними (slit-shaped – S) і циліндричними (cylindrical – C) порами та

пустотами (voids – V) між наночастинками (SCV-модель) з використанням процедури самоузгодженої регуляризації (self-consistent regularization – SCR) [324]. Щоб оцінити внесок мікро- ($x < 1$ нм), мезо- ($1 < x < 25$ нм) і макропор ($x > 25$ нм) були використані функції диференціального РПР відносно об'єму пор (РПР_V, $f_V(x) \sim dV/dx$, $\oint_V(x)dx \sim V_p$) і питомої поверхні (РПР_S, $f_S(x) \sim dS/dx$, $\oint_S(x)dx \sim S$).

Одержані в результаті карбонізації вуглеводів ПБМ (Г400, Л400, С400) характеризуються невисокою питомою поверхнею (62-223 м²/г) та низькою пористістю (0,049-0,131 см³/г) (табл. 4.3). Здійснюючи пошук простого та ефективного способу покращення аналітичних характеристик ПБМ було виявлено, що термоокиснюючу активацію карбонізованого матеріалу можна проводити, прожарюючи його в герметичному керамічному мезопористому контейнері. Під час прожарювання досягається рівновага між дифузійним проникненням молекул кисню з атмосфери крізь пори в об'єм контейнера і зворотнім виходом продуктів окиснення – молекул CO₂ і CO. За таких умов встановлюється автономний режим термоокиснюючої активації, який описується реакціями:



Таблиця 4.3

Параметри пористої структури ВМ на основі сахаридів

Зразок	S_n , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	V , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г	S_{QSDF} , м ² /г	S_{NLDFT} , м ² /г
Г400	185 ^a							
Г800	383	181	202	0,201	0,086	0,113	334	263
Г1000	46	10	36	0,016	0,003	0,013	45	44
Л400	62	2	60	0,049	0,001	0,046	39	31
Л800	499	455	44	0,222	0,198	0,024	395	318
Л1000	652	497	155	0,345	0,226	0,118	714	626
С400	223	148	75	0,131	0,069	0,061	211	166
С800	356	204	152	0,187	0,092	0,095	353	280
С1000	362	225	137	0,198	0,115	0,083	316	241

^a питома поверхня розрахована за даними МКХР;

значення S_{micro} , V_{micro} , S_{meso} та V_{meso} розраховані згідно SCV/SCR методу.

Розрахунок показав, що всі зразки є переважно мікропористими та містять певну частку вузьких мезопор (табл. 4.3, рис. 4.12). Збільшення температури активації матеріалів, отриманих із лактози і сахарози, зумовлює ріст їх питомої поверхні та об'єму пор. Проте, для вказаних матеріалів напрям змін у РПР є протилежним при зростанні температури; крім того, даний ефект менш виражений для ПВМ на основі сахарози. Для ПВМ на основі глюкози підвищення температури активації призводить до значного зменшення питомої поверхні та загального об'єму пор.

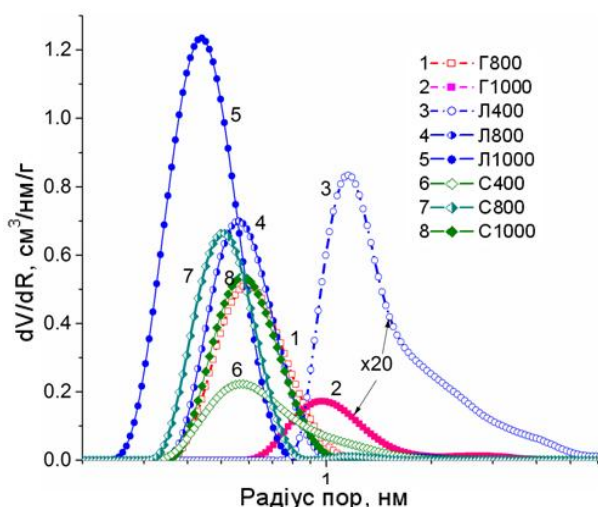


Рис. 4.12. РПР для ПВМ на основі сахаридів, розрахований згідно 2D-NLDFT методу.

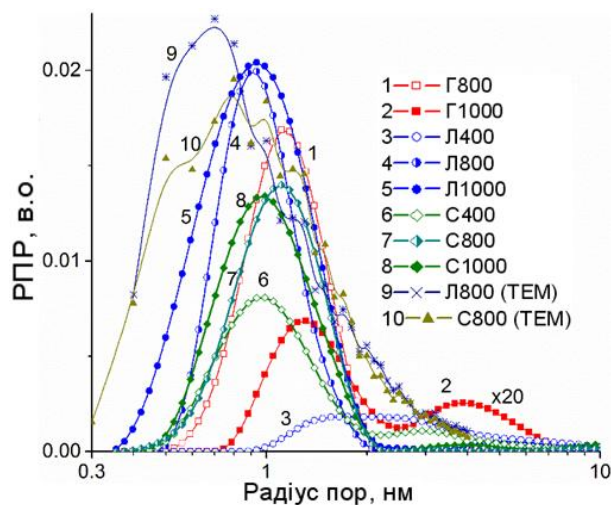


Рис. 4.13. РПР, розраховані SCV/SCR методом і на основі TEM зображень (плагін гранулометрія).

Зазначимо, що SCV/SCR метод дає дещо ширший РПР (рис. 4.13), ніж 2D-NLDFT чи QSDFT методи (рис. 4.12 і 4.14). Проте, розподіл, розрахований на основі TEM-методу (рис. 4.3) з використанням програмного забезпечення ImageJ (метод локальної товщини та гранулометрії), демонструє наявність вузьких мезопор, аналогічно як і в РПР згідно SCV/SCR методу. Таким чином, параметри пористої структури ВМ на основі сахаридів, подані в табл. 4.3, базуються на результатах SCV/SCR методу.

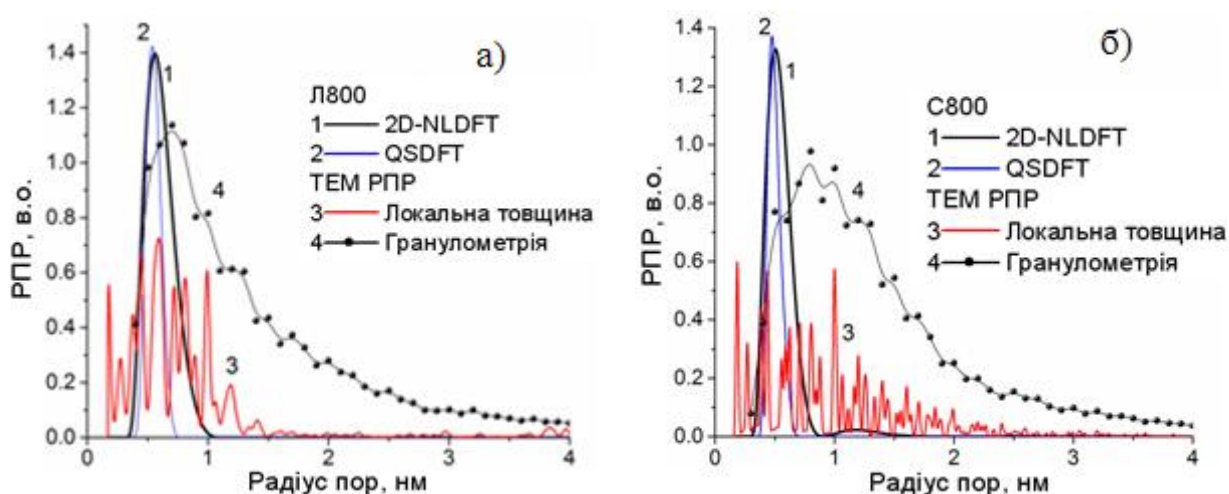


Рис. 4.14. РПР, розраховані на основі 2D-NLDFT, QSDFT методів і TEM зображень для зразків Л800 (а) та С800 (б).

Співставляючи дані МКХР та низькотемпературної порометрії (табл. 4.2 і 4.3), можна зробити висновок, що всі матеріали, крім Г1000, володіють відкритою пористістю: частка відкритих пор перевищує 75 %, а для зразка Л1000 сягає 99 %.

ІЧ-спектри ПВМ (рис. 4.15), отриманих на основі лактози, показують певні зміни в складі матеріалі під час активації при 1000°C. Для зразка Л400 смуги при 579, 1490 і 1600 cm^{-1} відповідають різним коливанням С – С зв'язків в ароматичних кільцях [325-328]. Для зразка Л1000 ці смуги зсуваються до 594, 1555 і 1632 cm^{-1} , що відповідає певному впорядкуванню структури і зменшенню довжини С – С зв'язку.

Деякі смуги ($\nu_1 = 1388 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$) відповідають коливним модам молекул CO_2 [326-329]. Для Л1000 інтенсивна смуга $\nu_3 = 2343 \text{ cm}^{-1}$ та менш інтенсивна смуга $\nu_1 = 1381 \text{ cm}^{-1}$ зсуваються в довго-

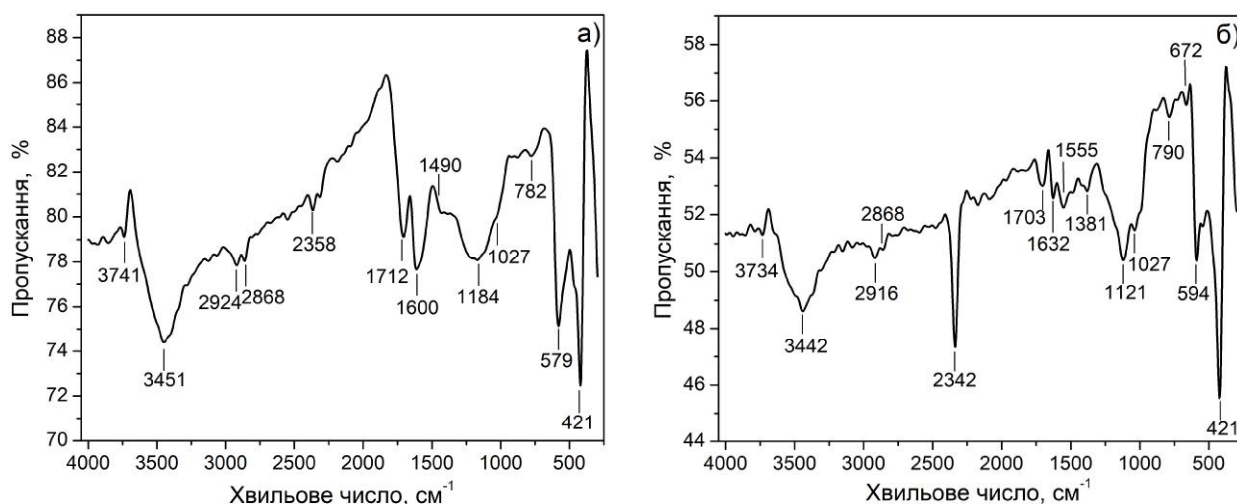


Рис. 4.15. ІЧ-спектри ПВМ Л400 (а) та Л1000 (б).

хвильовий діапазон, на відміну від смуги $\nu_2 = 672 \text{ cm}^{-1}$. Це відповідає певним змінам в оточенні згаданих структур під час окиснювальної активації при зростанні температури. Смуги при 1712 і 782 cm^{-1} (Л400) та 1703 і 790 cm^{-1} (Л1000) відповідають коливанням $>\text{C}=\text{O}$ зв'язків (атоми вуглецю розташовуються в ароматичних кільцях). Широка смуга при $1121\text{--}1184 \text{ cm}^{-1}$ є характерною для сполук, що містять $\text{C}-\text{O}$ -зв'язок [326, 327]. Слабкі за інтенсивністю смуги $2924\text{--}2916 \text{ cm}^{-1}$ і 2868 cm^{-1} у спектрі ПВМ належать відповідно асиметричним та симетричним коливанням CH_2 -групувань [327]. Інші широкі смуги середньої інтенсивності з максимумами поглинання 3451 cm^{-1} та 3442 cm^{-1} у спектрах зразків належать коливанням гідроксилів у групуваннях CO-H , які пов'язані між собою водневими зв'язками [327]. Незадіяні у цих зв'язках OH -групи проявляються смугами 3734 і 3741 cm^{-1} .

Дослідні зразки, одержані термолізом глюкози, сахарози і лактози за температури 400°C , є неелектропровідними (рис. 4.16, крива 1), оскільки значення як дійсної Z' , так і уявної Z'' компонент імпедансу Z^* є високими. Їх питома провідність не перевищує $10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Основними складовими уявного опору Z'' є ємнісна складова, зумовлена бар'єрною ємністю на границі зерен ПВМ та ємністю самих зерен [330]. Основною причиною цього є неповна карбонізація прекурсору, що не дозволяє отримати матрицю на основі вуглецю. Окиснювальна активація при 800 і 1000°C призводить до

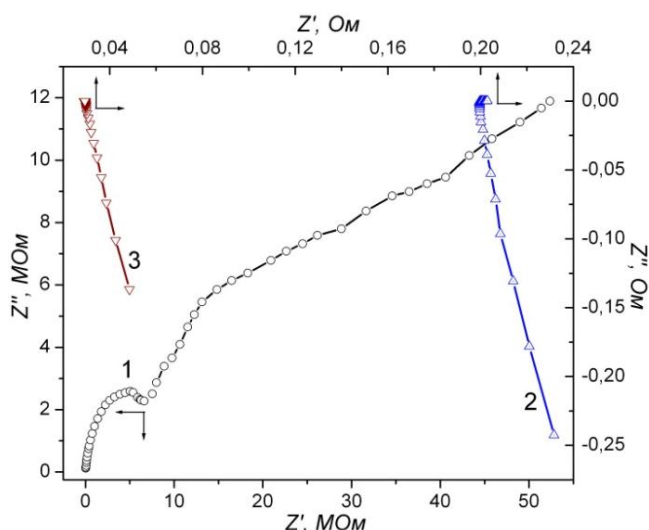


Рис. 4.16. Діаграми Найквіста дослідних зразків Л400 (1), Л800 (2) і Л1000 (3).

значного зменшення опору (рис. 4.16, криві 2 і 3) та появи у високочастотному діапазоні спектру індуктивної складової замість ємнісної.

Оцінка значення питомої провідності S^* при $f \rightarrow 0$ демонструє збільшення провідності ПВМ при зростанні температури карбонізації (табл. 4.4). Причиною цього є впорядкування графенових

площин та зменшення в складі матеріалу поверхневих О- і Н-вмісних функціональних груп.

Таблиця 4.4

Питома провідність ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) активованих вуглеців

Прекурсор	Активация при 800°C	Активация при 1000°C
Глюкоза	6,3	32,2
Сахароза	12,5	61,2
Лактоза	28,0	147,5

ПВМ на основі лактози, які є більш пористими (табл. 4.3), володіють більшою провідністю, ніж інші вуглеці. Це можна пояснити глибшою обробкою таких матеріалів з вилученням О- і Н-вмісних функціональних груп. Крім того, ДТА крива для лактози в досить широкому температурному діапазоні 400-1000°C має відмінну форму від ДТА кривих для сахарози і глюкози (рис. 4.1). Іншою причиною росту провідності ПВМ за високих температур є збільшення вмісту sp^2 -зв'язаного вуглецю, що зумовлює ріст питомої провідності матеріалу – згідно [330] електрони стають вільними носіями заряду при розриві π -зв'язків.

4.2. Електрохімічна поведінка вуглецевих матеріалів у водних електролітах

Досліджуючи структурні і морфологічні властивості ПВМ, отриманих термолізом моно(ди)сахаридів [314] однакового хімічного складу (формула прекурсорів $C_{12}H_{22}O_{11}$), було встановлено, що вуглець із лактози, порівняно із вуглецем із сахарози, є більш перспективним для формування електродів ЕК. Це зумовлено тим, що текстура лактозного вуглецю сформована із малих пластівчастих кристалітів розміром $5,0 \times 0,4 \times 0,4 \text{ нм}^3$, а текстура вуглецю із сахарози – із глобулярних мікрокристалів розміром 2,4-3,0 нм. Фактично кожний мікрокристаліт лактозного вуглецю сформований із двох листків графену. Дана відмінність у морфології забезпечує вуглецю із лактози більш високу електропровідність та питому поверхню.

Для перевірки даного припущення були виготовлені електроди симетричного ЕК [331]. Із цією метою використовували суміш ПВМ і струмопровідної добавки (графіт KS-15, Lonza) в масовому співвідношенні 75% : 25%. Сформовані електроди просочували електролітом (30 % водним розчином КОН), розділяли сепаратором і поміщали у двохелектродну комірку типорозміру “2525”. Після вказаних операцій комірка герметизувалася.

Для дослідження електрохімічних властивостей ЕК з електродами на основі дослідних зразків ПВМ використовували методи гальваностатичного циклювання і циклічної вольтамперометрії. Вимірювання проводили на приладі Autolab (“ECO CHEMIE”, Нідерланди), укомплектованого програмою GPES.

Гальваностичні вимірювання проводили в діапазоні напруг $0 \div 1 \text{ В}$, струм заряду/розряду конденсатора змінювався від 10 до 100 мА із кроком 10 мА. Питома ємність електродного матеріалу ЕК розраховувалася за формулою:

$$C = \frac{2It_p}{(U_{\max} - \Delta U)m}, \quad (4.5)$$

де I – струм заряду/розряду, t_p – час розряду, $U_{\max}$ – максимальна напруга, ΔU – спад напруги при замиканні розрядного кола, m – маса ПВМ. Внутрішній опір R ЕК визначався за стрибком потенціалу після десяти циклів заряджання/розряджання конденсатора згідно рівності

$$R = \frac{\Delta U}{2I}. \quad (4.6)$$

Циклічні вольтамперограми ЕК записували в діапазоні напруг $0 \div 1$ В; швидкість сканування $s = dU/dt$ становила 1, 5, 10 і 20 мВ/с.

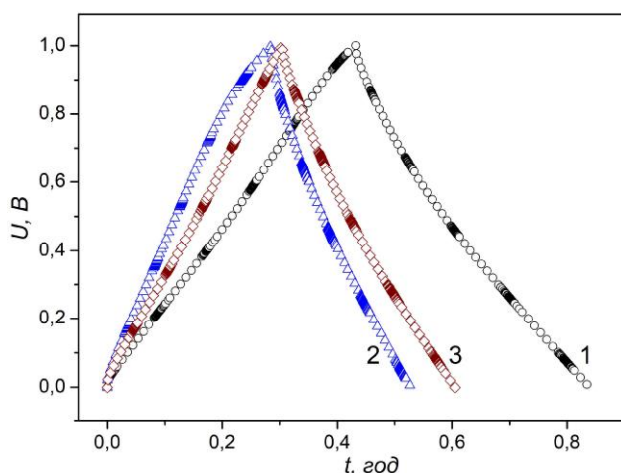


Рис. 4.17. Зарядні/розрядні криві ЕК на основі ПВМ Л800 (1), С800 (2) і Г800 (3) при струмі 10 мА.

Як слідує з результатів гальваностатичних досліджень (рис. 4.17), ЕК на основі зразка Л800 володіє більшим значенням ємності і меншим внутрішнім опором, порівняно з ЕК на основі матеріалів С800 і Г800 (рис. 4.18). У симетричних ЕК, які працюють за принципом заряду / розряду ПЕШ, висока ємність забезпечуються формуванням ПЕШ на межі розділу

ПВМ / електроліт. Співставляючи параметри пористої структури матеріалів, насамперед питомої поверхні S_n та загального об'єму пор V (табл. 4.3), із значеннями розрядної ємності (рис. 4.18, а), спостерігається кореляція між вказаними величинами. Менше значення внутрішнього опору ЕК (рис. 4.18, б) на основі зразка Л800 обумовлене його більшою питомою електропровідністю (табл. 4.4).

Для з'ясування перебігу електрохімічних процесів в ЕК на основі даних матеріалів були зняті циклічні вольтамперограми при різних швидкостях сканування (рис. 4.19). Як видно з даного рисунка, для ЕК на основі трьох

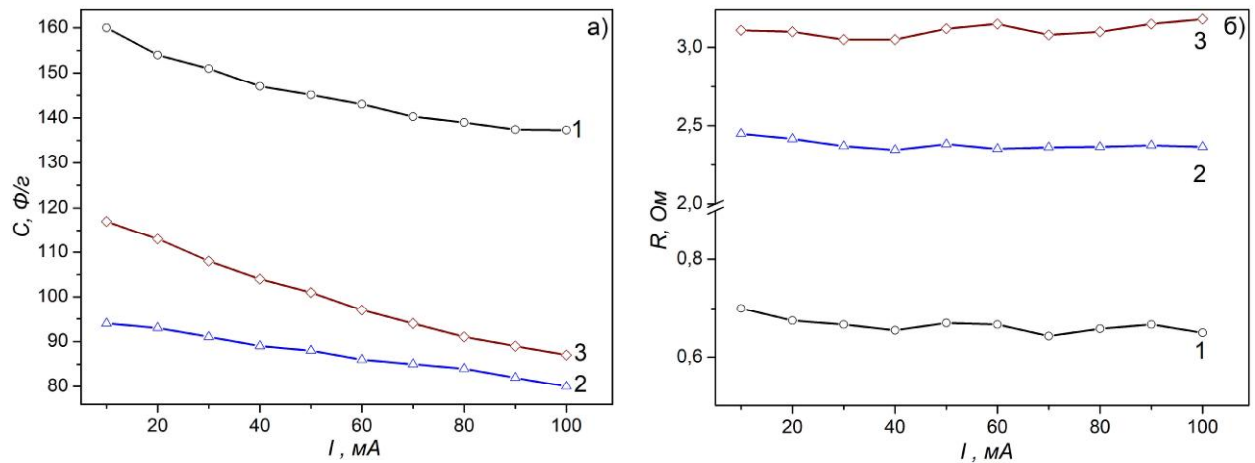


Рис. 4.18. Залежність питомої ємності (а) і внутрішнього опору (б) від розрядного струму ЕК на основі ПВМ Л800 (1), С800 (2) і Г800 (3).

матеріалів вольтамперограми за однакових швидкостей сканування є ідентичними за формою. Відмінність простежується у величині струму (або кількості перенесеного заряду), яка є більшою для конденсатора на основі зразка Л800, що володіє, згідно результатів гальваностатичних досліджень, більшою питомою ємністю.

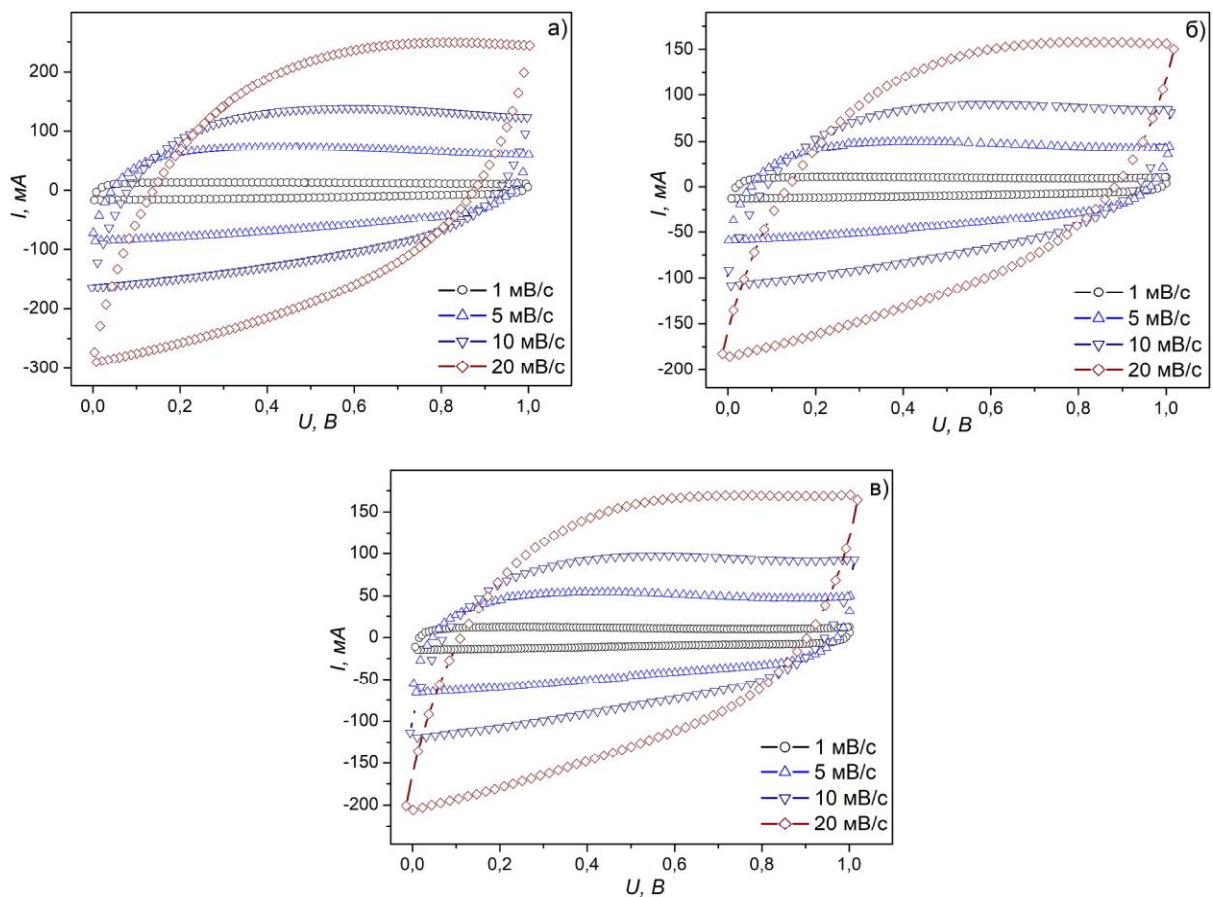


Рис. 4.19. Циклічні вольтамперограми ЕК на основі ПВМ Л800 (а), С800 (б) і Г800 (в) при різних швидкостях сканування.

Слід зазначити, що циклічні вольтамперограми ЕК при швидкостях сканування 1 і 5 мВ/с проявляють ідеальну поляризацію, тобто мають симетричну форму, яка близька до прямокутної. Вказана поведінка властива електрохімічним системам, в яких накопичення заряду відбувається за рахунок формування ПЕШ на межі розділу електроліт / електрод [332-335]. Вольтамперограми також не містять піків, які могли б вказувати на перебіг окисно-відновних процесів при заряді/розряді конденсатора, а також про псевдоємнісне накопичення електричного заряду на поверхні матеріалу за участю функціональних груп. При швидкостях сканування 10 і 20 мВ/с прямокутна форма кривих дещо порушується, що свідчить про збільшення опору електрохімічної системи за рахунок локального зменшення концентрації йонів електроліту в мікропорах – так званий ефект “голодування” електроліту [336].

Найбільш помітні зміни у величині питомої ємності при зростанні температури активації ПВМ до 1000°C спостерігаються для ЕК на основі зразків Г1000 і Л1000 (рис. 4.20, а).

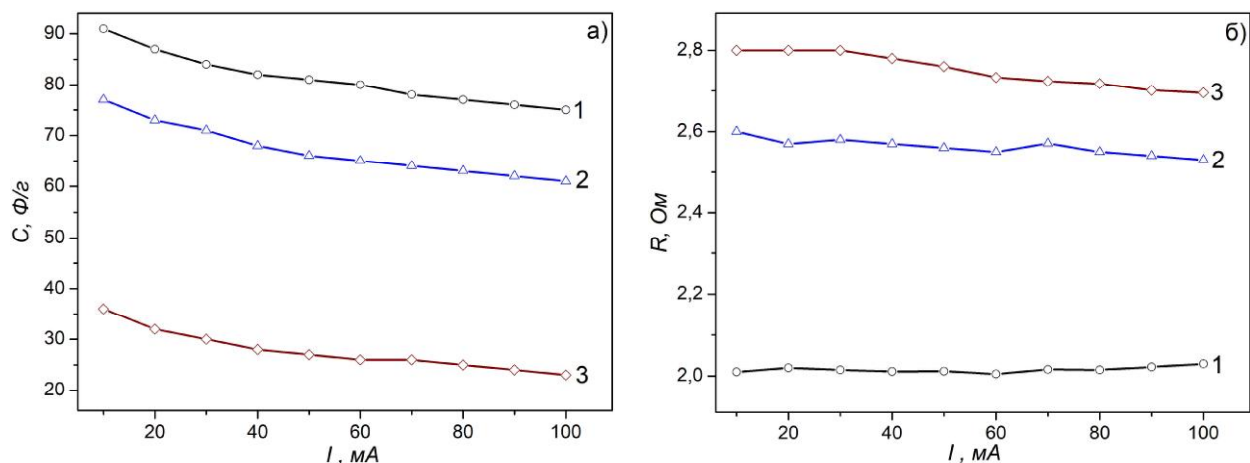


Рис. 4.20. Залежність питомої ємності (а) і внутрішнього опору (б) від розрядного струму ЕК на основі ПВМ Л1000 (1), С1000 (2) і Г1000 (3).

Враховуючи те, що питома поверхня зразка Л1000 за рахунок активації збільшується на 31 % і є на 100 % відкритою, слід було б очікувати і зростання питомої ємності ЕК. Проте, для ЕК на основі даного зразка питома

ємність в діапазоні розрядних струмів $10 \div 100$ мА зменшується на 44 %. Найбільш ймовірно, така поведінка зумовлена тим, що не вся поверхня матеріалу змочується електролітом і не приймає участі у формуванні ПЕШ внаслідок часткової графітизації матеріалу та утворенні на її поверхні оксиген-вмісних функціональних груп. Для ЕК на основі зразка Г1000 70 % спад питомої ємності пояснюється значним зменшенням питомої поверхні і загального об'єму пор матеріалу (табл. 4.3). Найменш помітні зміни у значенні питомої ємності (зменшення на 20 %) і внутрішнього опору (збільшення на 8 %) спостерігаються для ЕК на основі ПВМ, одержаних із сахарози (рис. 4.20, б).

Зростання температури активації до 1000°C помітним чином не впливає на форму вольтамперограм і динаміку їх зміни при збільшенні швидкості сканування. Основні відмінності пов'язані тільки із кількістю електричного заряду, що переноситься при розряді / заряді ЕК.

4.3. Вплив пороутворювачів на морфологію та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів

На даний час вибір електродних матеріалів для ЕК значно розширився, що пов'язано з використанням широкого спектру органічних сполук і природної сировини для одержання ВМ та винайденням нових методів активації вуглецевих структур для оптимізації структурно-морфологічних характеристик і підвищення їх питомої поверхні.

Зокрема, для отримання просторово впорядкованих ПВМ використовують методи екзо- та ендотемплатування [96-100]. Перший метод передбачає термолітичний розклад вуглецевого прекурсору в об'ємі пор неорганічних матриць – цеолітів [101-103], кремнеземних молекулярних сит чи алюмооксидних мембран [107, 108, 127-129]. У результаті карбонізації органічної речовини пористі екзотемплати стають вуглецевим каркасом. На місці матриці після її розчинення і видалення утворюється вільний об'єм у

вигляді каналів і пор. Ендотемплатний метод базується на тому, що об'єм вуглецевого прекурсору заповнюється наночастинками неорганічного оксидного матеріалу (Al_2O_3 або SiO_2), а після карбонізації прекурсору вони вимиваються із матеріалу розчином KOH , хлоридною або флуоридною кислотами [127-129].

Найбільш придатними для виготовлення електродів ЕК є вуглецеві структури, що характеризуються мультимодальними порами. Оскільки внесок мікропор у питому поверхню матеріалу є найбільшим, тому їх частка в загальному об'ємі пор матеріалу завжди перевищує частку мезо- і макропор. Активаційні термохімічні процеси, що зумовлюють збільшення об'єму мікропор у вуглецевій матриці, спричинені реакційною взаємодією молекул CO_2 і H_2O з атомами вуглецю за температур 800-1100°C [88, 337].

Вуглецеві структури з необхідним співвідношенням мікро- і мезопор синтезують, використовуючи активуючі реагенти, наприклад, KOH , K_2CO_3 чи ZnCl_2 [148-152]. При нагріванні композиційних сумішей, які складаються з вуглецевого прекурсору і вказаних сполук, формуються частинки-темплати K_2O і ZnO , які після видалення із вуглецевої матриці залишають у ній мезопори розміром 2-6 нм. Молекули CO_2 і H_2O , які вивільняються внаслідок термодисоціації реагентів, залучаються до окиснення атомів вуглецю і сприяють зростанню об'єму мікропор в матеріалі. Вказані сполуки у складі вуглецевого прекурсору виконують одночасно роль темплати та активуючого реагенту. Тому їх доцільно застосовувати при синтезі нових електродних матеріалів на основі перспективних вуглецевих прекурсорів.

Враховуючи результати досліджень, представлені в розділі 4.2, було поставлено завдання дослідити структурно-морфологічні та електрохімічні властивості ПВМ, одержаних прожарюванням суміші композиту на основі D-лактози та активуючого реагенту (KOH , K_2CO_3 , ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при 800°C, та встановити, яким чином впливають набуті властивості вуглецевих структур на ємність ЕК з електродами на їх основі [338].

D-лактоза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (ТУ 6-09-2293-77) використовувалася як

вуглецевий прекурсор. Структурні, морфологічні та електропровідні властивості вуглецю корегували з допомогою реагентів-активаторів: чистого для аналізу КОН (ДСТ 24263-80), технічного K_2CO_3 (ДСТ 10690-73), чистого для аналізу $ZnCl_2$ (ДСТ 4529-78) і хімічно чистого $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (ДСТ 36-78). Із цією метою D-лактоза вводилася в насичений розчин активуючого реагенту, суміш перемішувалася і нагрівалася до утворення рідкої однорідної консистенції. Після упарювання ($100-175^\circ C$) і карамелізації ($220-230^\circ C$) композиційну суміш карбонізували впродовж 1 год при $350^\circ C$. Після цього суміш вуглецю з реагентом нагрівали в атмосфері аргону за температури $800^\circ C$ впродовж 30 хв. Умови одержання дослідних зразків ВМ наведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Умови одержання дослідних зразків на основі D-лактози

Позначення ВМ	Активуючий реагент	Масове співвідношення лактоза / реагент	Температура активації, $^\circ C$	Тривалість активації, хв
C	—	—	800	30
C_{KOH}	KOH	1:3	800	30
$C_{K_2CO_3}$	K_2CO_3	1:5	800	30
C_{ZnCl_2}	$ZnCl_2$	1:5	800	30
C_{SnCl_2}	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	1:5	800	30

Частинки-темплати K_2O із об'єму прожареного матеріалу вилучали гарячою дистильованою водою, а ZnO і SnO – гарячою хлоридною кислотою.

Необхідна інформація для розрахунку структурно-морфологічних характеристик дослідних зразків ПВМ може бути отримана на основі експериментальних залежностей зміни об'єму V сорбованого азоту від величини його відносного тиску p/p_0 за сталої температури (рис. 4.21).

Характерною особливістю ізотерм сорбції азоту дослідними матеріалами є те, що реєструється граничне значення величини адсорбції при досягненні тиску насиченої пари p_0 . Адсорбційна залежність із вказаною ознакою є характерна для мономолекулярної адсорбції речовин пористими

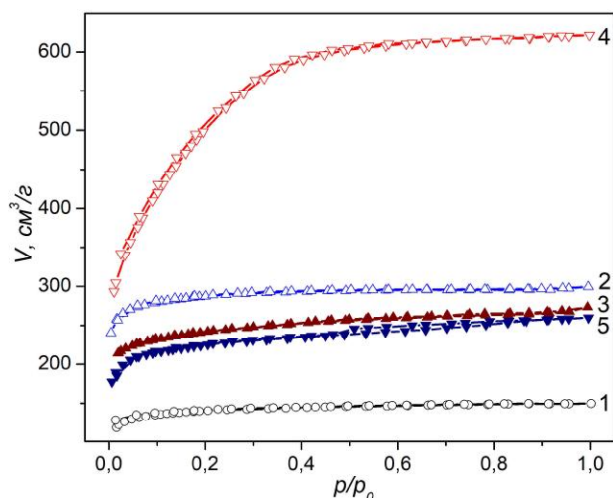


Рис. 4.21. Ізотерми адсорбції/ десорбції азоту ВМ: С (1), C_{KOH} (2), $C_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5).

сорбентами. За класифікацією ІУРАС вони належать до І-го типу [46]. Приведені на рис. 4.21 залежності засвідчують, що прожарювання композиційної суміші вуглецю з активуючим реагентом приводить до суттєвого зростання сорбційних властивостей матеріалів. Реагенти за ефективністю впливу на активаційний процес можна розташувати в ряді:



Для розрахунку РПР пористого матеріалу, як правило, використовують ізотерму десорбції та враховують гістерезис між адсорбційною та десорбційною залежностями. Суть гістерезису полягає в тому, що десорбційна вітка зміщується в напрямку менших значень тиску p/p_0 . Гістерезис ізотерми зразка C_{KOH} фіксується в межах $0,1 \div 1,0 p/p_0$, а зразка C_{ZnCl_2} – в межах $0,15 \div 0,65 p/p_0$. Для даних ізотерм форма петлі гістерезису є типовою для матеріалів, в яких домінують щілиноподібні пори [46].

Із даних розрахунку параметрів пористої структури матеріалів (табл. 4.6) слідує, що неактивованій вуглець С має помірну питому поверхню ($499 \text{ м}^2/\text{г}$) і незначний об'єм пор ($0,222 \text{ см}^3/\text{г}$). Однак у результаті активаційних термохімічних процесів за участю різних реагентів питома поверхня дослідних зразків зростає в 1,7-4,2 рази, а об'єм пор – в 1,8-5,3 рази. Вказані параметри є найбільшими для матеріалу C_{ZnCl_2} ($S_n = 2122 \text{ м}^2/\text{г}^1$, $V = 1,168 \text{ см}^3/\text{г}$) і найменшими для матеріалу C_{SnCl_2} ($S_n = 841 \text{ м}^2/\text{г}$, $V = 0,402 \text{ см}^3/\text{г}$).

Параметри пористої структури електродних матеріалів
на основі D-лактози

Матеріал	S_n , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	V , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г
C	499	455	44	0,222	0,198	0,024
C _{кон}	1078	1021	57	0,463	0,421	0,042
C _{K₂CO₃}	897	778	119	0,423	0,322	0,101
C _{ZnCl₂}	2122	1251	871	1,168	0,522	0,640
C _{SnCl₂}	841	737	104	0,402	0,303	0,099

Активація вуглецю реагентом ZnCl₂ приводить, крім зростання значень S_n і V , до перерозподілу мікро- і мезопор. Якщо для неактивованого матеріалу $S_{micro}/S_n = 91\%$, а $V_{micro}/V = 89\%$, то після активації – $S_{micro}/S_n = 59\%$, а $V_{micro}/V = 45\%$. Для інших зразків характерним є домінування мікропор.

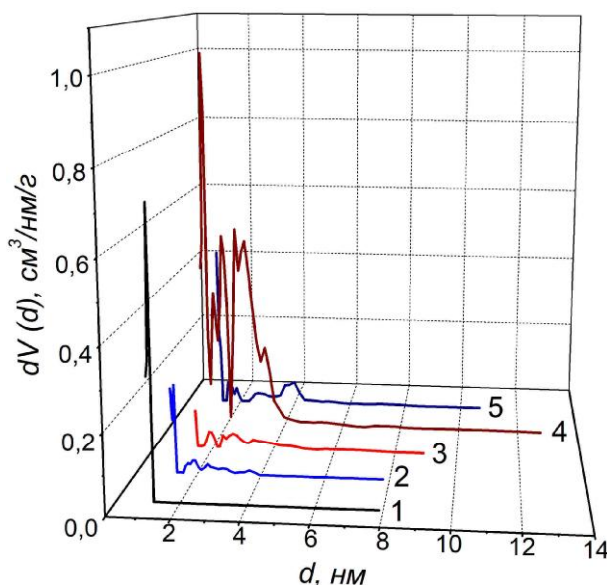


Рис. 4.22. Розподіл пор за розмірами у ПВМ: C (1), C_{кон} (2), C_{K₂CO₃} (3), C_{ZnCl₂} (4) і C_{SnCl₂} (5).

Аналіз графічних залежностей РПР згідно 2D-NLDFT методом у наближенні щілиноподібних пор, свідчить про те, що неактивованій вуглець C є мікропористим (рис. 4.22, крива 1). Розмір переважної більшості його мікропор становить 1,17 нм. В активованих зразках C_{SnCl₂}, C_{K₂CO₃} і C_{кон} об'єм мікропор пор становить 75-91 % відносно загального об'єму. У даних зразках мікропори мають розмір 1,17-1,40 нм (рис. 4.22, криві 2, 3 і 5).

Активований зразок C_{ZnCl₂} є особливим. Об'єм мікро- і мезопор в даному матеріалі відповідно становить 45 і 55 % загального об'єму пор. Розміри мікропор в основному максимумі і в двох менших максимумах відповідно

рівні 1,23; 1,54 і 1,85 нм (рис. 4.22, крива 4). Максимуми у розподілі мезопор відповідають розмірам 2,31; 2,65 і 3,32 нм.

Оскільки перевага ЕК порівняно з гальванічними акумуляторами полягає саме у можливості розряджатися великим струмом, тому електродний матеріал та електроліт ЕК повинні володіти високою електропровідністю.

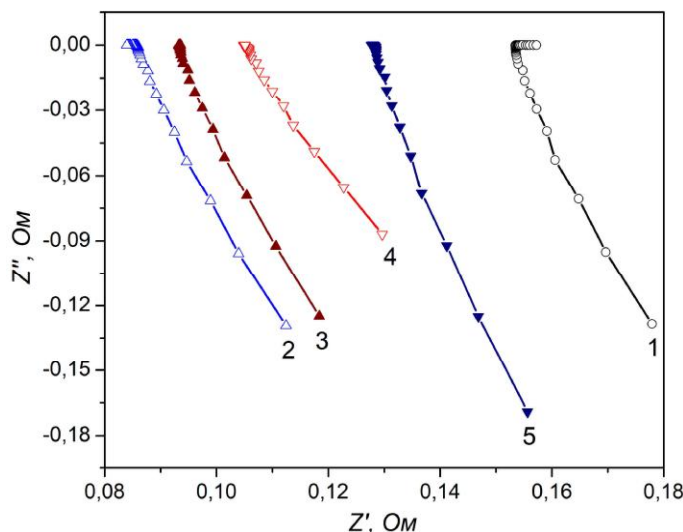


Рис. 4.23. Діаграми Найквіста ПВМ: С (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5).

відними частинками є саме пори. Таким чином, вуглецева структура електродного матеріалу за рахунок складної траєкторії руху носіїв заряду стає аналогом індуктивності. При зменшенні частоти сигналу змінюється тільки дійсна складова опору. Значення уявного опору спочатку зменшується, а потім залишається незмінним.

Розрахунок значень дійсної σ' уявної σ'' і повної σ^* провідностей ПВМ та їх залежностей від частоти дає можливість встановити, що дійсна складова електричної провідності приблизно на 2-3 порядки є більшою за уявну складову при частотах, менших 10^3 Гц. Тому вкладом останньої у повну провідність матеріалу можна знехтувати. У цьому випадку поведінка повного опору визначатиметься, в основному, частотною залежністю дійсної складової електропровідності. Представлення частотних залежностей електричної провідності в напівлогарифмічних координатах та їх

Із діаграм Найквіста $Z'' = f(Z')$ слідує (рис. 4.23), що у високочастотній ділянці спектру всіх зразків присутня індуктивна складова. Вона зумовлена перколяційним механізмом проходження електронів через суміш провідних і непровідних частинок електродного матеріалу. Для пористих матеріалів непро-

екстраполяція до перетину з віссю σ^* , визначити значення питомої електропровідності дослідних зразків (рис. 4.24).

Проведені розрахунки дали можливість встановити, що високотемпературна активація ПВМ вказаними реагентами зумовлює ріст його питомої електропровідності в $1,4 \div 2,8$ рази (табл. 4.7). Найбільшого значення електропровідності ($78 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) набуває ПВМ C_{KOH} і дещо меншого ($55 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) – $\text{C}_{\text{K}_2\text{CO}_3}$. Такий результат впливу KOH і K_2CO_3 на електропровідність ПВМ пов'язаний з інтеркаляцією йонів K^+ у міжлишкові прошарки вуглецевих мікрокристалітів, що сприяє їх структурній перебудові у графітоподібний стан за високих температур.

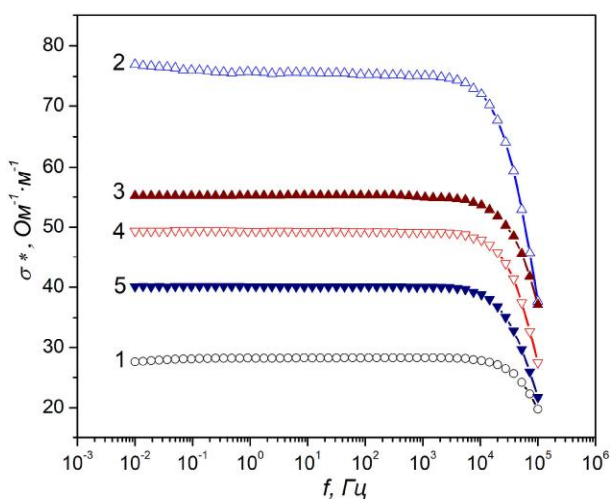


Рис. 4.24. Частотна залежність повної провідності ПВМ: С (1), C_{KOH} (2), $\text{C}_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5).

Таблиця 4.7

Питома електропровідність
ПВМ на основі лактози

Матеріал	σ^* , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
С	28
C_{KOH}	78
$\text{C}_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	55
C_{ZnCl_2}	49
C_{SnCl_2}	40

Для визначення питомих енергетичних параметрів ПВМ з них формували електроди ЕК за технологією, представленою у пункті 4.2. На основі гальваностатичних кривих $U = f(t)$ (рис. 4.25) були розраховані значення питомої ємності електродних матеріалів (рис. 4.26, а) та внутрішнього опору ЕК (рис. 4.26, б) від струму розрядження.

Аналізуючи приведені на рис. 4.26 графічні залежності, можна виявити, що найбільшою питомою ємністю (176-157 Ф/г) при розряджанні струмом 10-100 мА володіє електродний матеріал C_{KOH} . Дещо меншу питому

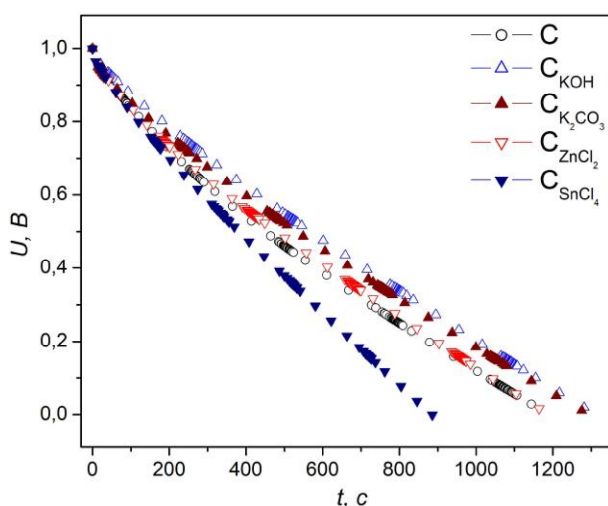


Рис. 4.25. Розрядні криві ЕК з електродами на основі ПВМ за струму 10 мА.

ємність (171-147 Ф/г) при цих же струмах розрядження має матеріал $C_{K_2CO_3}$. Неочікуваним є те, що ВМ C_{ZnCl_2} із найбільшими показниками питомої поверхні ($2122 \text{ м}^2/\text{г}$) та об'ємом мікропор ($0,522 \text{ см}^3/\text{г}$), володіє такою ж питомою ємністю, як і неактивований вуглець (160-135 Ф/г). Дослідні зразки ПВМ за величиною питомої ємності можна розмістити в ряді:

$$C_{KOH} > C_{K_2CO_3} > C_{ZnCl_2}, C > C_{SnCl_2}.$$

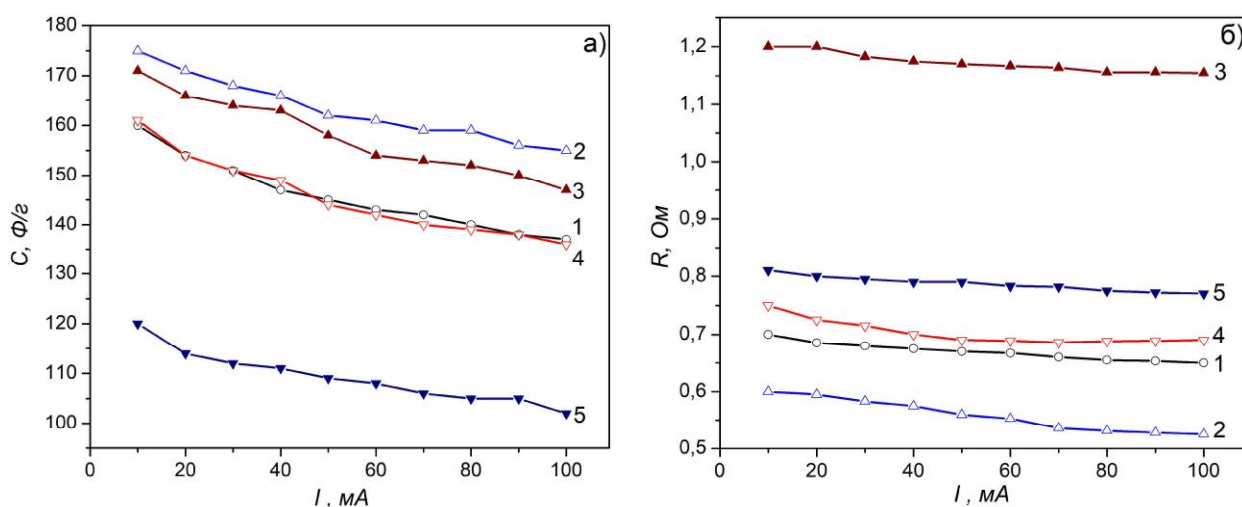
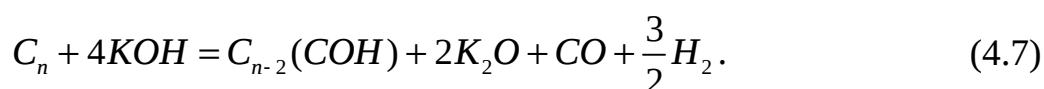


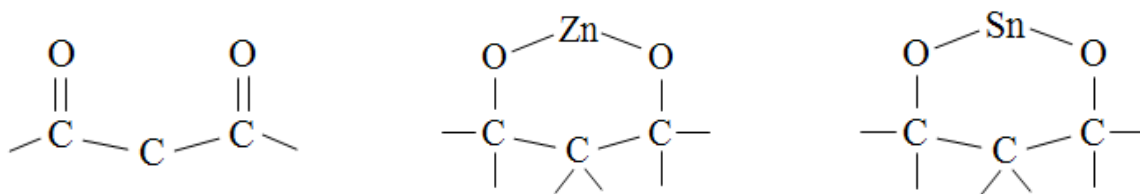
Рис. 4.26. Залежності питомої ємності (а) і внутрішнього опору (б) від розрядного струму ЕК з електродами на основі ПВМ: С (1), C_{KOH} (2), $C_{K_2CO_3}$ (3), C_{ZnCl_2} (4) і C_{SnCl_2} (5).

Шукаючи взаємозв'язок між питомою ємністю ПВМ, величиною внутрішнього опору ЕК і питомою провідністю матеріалів можна виявити кореляційну відповідність тільки між питомою ємністю і питомою провідністю трьох зразків – C_{KOH} , $C_{K_2CO_3}$ і C_{ZnCl_2} . Експериментальні результати не дають можливості встановити безпосередній вплив параметрів пористої структури матеріалів на їх електрохімічні властивості. Зокрема, не

спостерігається чіткої відповідності між питомою ємністю електродного матеріалу та його питомою поверхнею. Даний факт свідчить про значний вплив на формування ПЕШ саме хімічного стану поверхні частинок вуглецю. Тільки поверхня вуглецю $C_{\text{кон}}$ серед досліджуваних матеріалів є найбільш спорідненою до електроліту КОН. Під поняттям спорідненості електроліту з електродним матеріалом, у першу чергу, слід розуміти можливість формування на поверхні матеріалу міцел ПЕШ. У вказаній гетерогенній системі утворення міцел можливе у випадку гідроксильованості поверхні електродного матеріалу. Зразок $C_{\text{кон}}$ набуває стану гідроксильованості саме у процесі реакційної взаємодії з активуючим реагентом:



Унаслідок цієї реакції відбувається зростання мікропористості ПВМ та утворення поверхневих $^{\circ}\text{C}-\text{OH}$ групувань. При контакті з лужним електролітом на гідроксильованій поверхні електродного матеріалу утворюються міцелярний ПЕШ $\{m[\text{C}(\text{C}-\text{O})]n\text{K}^+(\text{n}-x)\text{OH}^-\}^{x+}x\text{OH}^-$, в якому йони K^+ є потенціал визначаючими. Застосування активуючих реагентів K_2CO_3 , ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ теж забезпечує зростання пористості вуглецевих зразків, однак хімічний стан їх поверхні є менш придатним для утворення ПЕШ в електроліті, оскільки утворюються групування, які компенсують поверхневий заряд:



За даними циклічної вольтамперометрії, форма вольтамперограм є схожою із кривими, знятими для зразків Л800 та С800. Зняті при меншій швидкості сканування (5 мВ/с) вольтамперограми мають симетричну, подібну до прямокутника форму (рис. 4.27, а). Така форма вольтамперограм, як зазначалося вище, засвідчує, що накопичення заряду в ЕК відбувається внаслідок

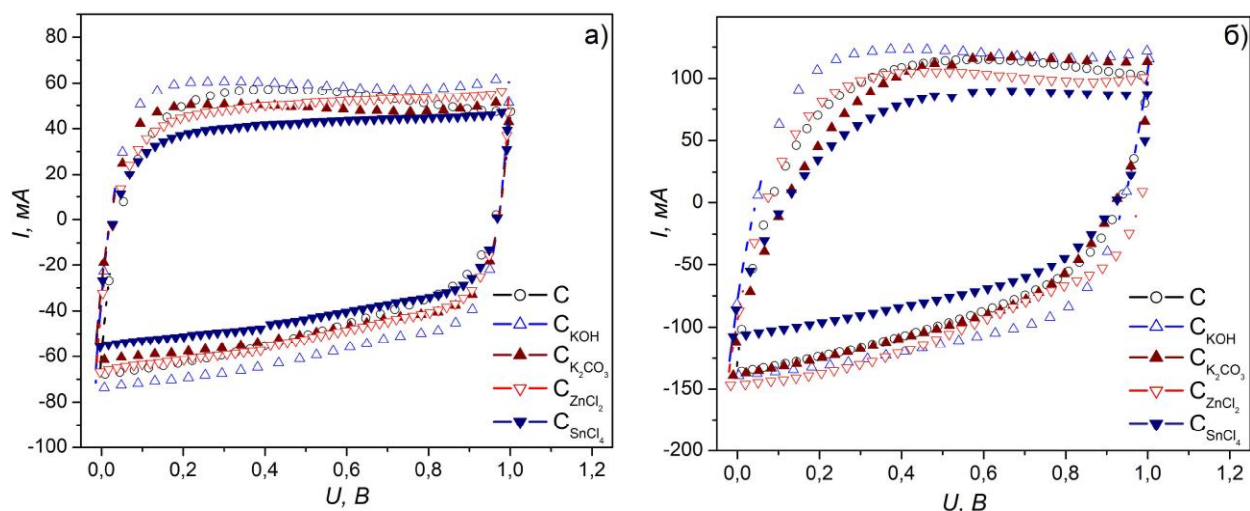


Рис. 4.27. Циклічні вольтамперограми ЕК, зняті при швидкостях сканування 5 мВ/с (а) і 10 мВ/с (б).

формування ПЕШ на межі розділу електродного матеріалу та електроліту, а побічні окиснювально-відновні (фарадеївські) процеси відсутні. При більшій швидкості сканування (10 мВ/с) прямокутна форма вольтамперограм дещо порушується (рис. 4.27, б), що зумовлено зростанням опору ЕК за рахунок локального зменшення концентрації йонів електроліту в мікропорах електродного матеріалу [336].

4.4. Вплив Al-вмісної темплати на морфологію та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів

Вуглецеві матеріали, які використовуються як електродні матеріали ЛДС чи ЕК, сорбенти, носії каталізаторів та ін., характеризуються певним РПР. Для отримання бажаного для необхідного способу застосування матеріалу розподілу використовуються методи термічної модифікації і хімічної обробки вихідної сировини чи карбонізованого вуглецю, застосовуються пороутворюючі агенти чи методи екзо- та ендотемплатування.

Однією із ендотемплат, що може використовуватися для корекції пористої структури ВМ, є мезопористий гідроксид алюмінію AlOOH , який отримується в процесі термодеструкції дев'ятиводного нітрату алюмінію

[339, 340]. Розглянемо процеси, які відбуваються в результаті такої термодеструкції, та дослідимо фізико-хімічні властивості матеріалів, отриманих внаслідок цього.

4.4.1. Будова та морфологія алюмооксидних матеріалів, одержаних термодеструкцією дев'ятиводного нітрату алюмінію.

Фізико-хімічні властивості продуктів термодеструкції дев'ятиводного нітрату алюмінію досліджувались на зразках матеріалів, які отримували прожарюванням $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в аргоновій атмосфері за температури 350, 480, 850 та 1100°C. Умови одержання дослідних зразків приведені в табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Умови одержання дослідних зразків та їх фазовий склад

Найменування зразка	Температура прожарювання прекурсу, °C	Тривалість прожарювання, хв	Структурний стан	Фазовий склад
Зразок 1	350	40	аморфний	$\text{AlONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (90 %) AlOOH (10 %)
Зразок 2	480	40	аморфно-кристалічний	$\text{AlONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (30 %) AlOOH (70 %)
Зразок 3	850	40	аморфно-кристалічний	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Зразок 4	1100	40	кристалічний	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Температурний розклад дев'ятиводного нітрату алюмінію вивчали з допомогою термоаналізатора STA 449 F3 Jupiter фірми NETZSCH. Зміну маси, швидкість зміни маси та зміну ентальпії досліджуваного матеріалу визначали відповідно за даними термогравіметрії (ТГ), диференціальної термогравіметрії (ДТГ) та диференціального термічного аналізу (ДТА).

У термоаналізаторі дев'ятиводний нітрат алюмінію нагрівався від 20 до 300°C з швидкістю 5°C/хв, а також від 20 до 1200°C з швидкістю 10°C/хв у потоці аргону за швидкості потоку 30 мл/хв. Зміна маси зразка під час нагрівання реєструвалась з точністю 1 мг, шум ДТА-сигналу становив менше 50 нВ. Як порівняльний еталон використовувався порожній корундовий тигель.

Важливу інформацію про термічний розклад дев'ятиводного нітрату алюмінію надають дериватографічні залежності, наведені на рис. 4.28, а.

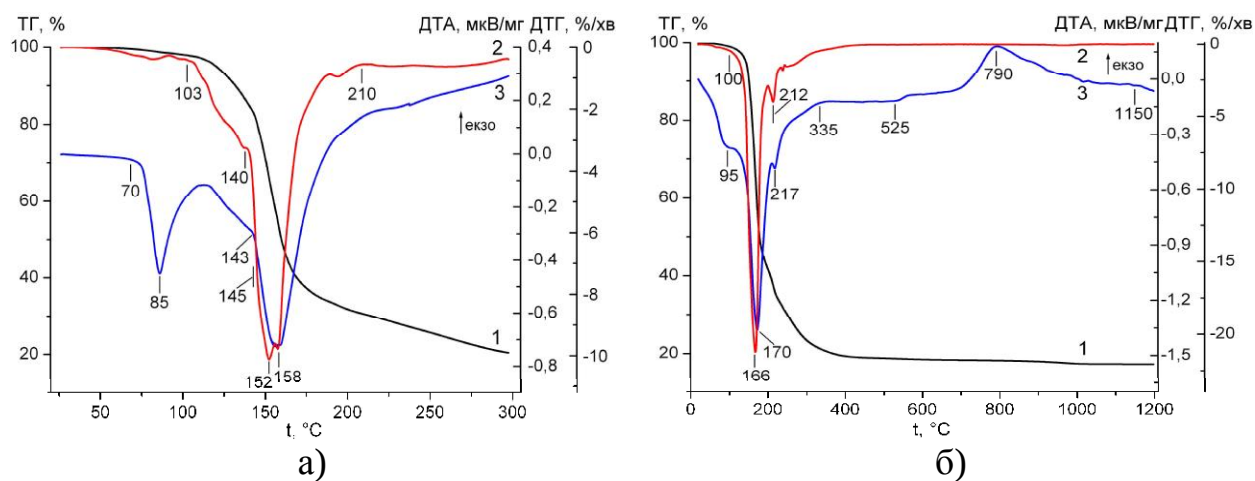
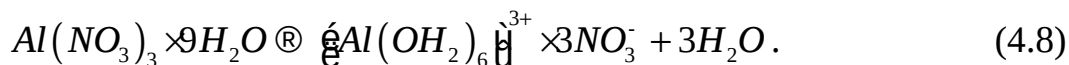
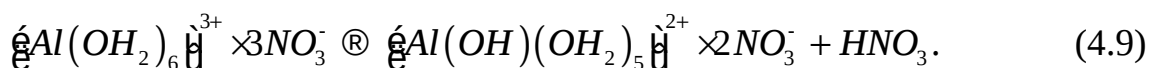


Рис. 4.28. ТГ- (1), ДТГ- (2) та ДТА- (3) криві, одержані при нагріванні $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (а) та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (б).

Ендотермічний ефект на ДТА-залежності у температурному інтервалі 70-108°C вказує на плавлення дев'ятиводного нітрату алюмінію. Найбільша кількість теплової енергії в цьому процесі поглинається за температури 85°C. При вищій температурі, а саме в інтервалі 103-140°C на ТГ-залежності реєструється зменшення маси прекурсору на 14 %. У перерахунку на 1 моль вихідної речовини зазначене зменшення маси зразка пов'язане з вилученням із розплаву трьох молекул H_2O . Решта молекул води в розплаві координуються катіонами Al^{3+} і утворюють групування $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. На даному етапі хімічний стан прекурсору змінюється схемою:



У температурному інтервалі 140-210°C маса прекурсору зменшується на 38 %. Зазначена втрата маси зумовлена двома хімічними процесами, які на ДТГ-залежності проявляються максимальною швидкістю зміни маси за температури 152 та 158°C. Перебіг цих процесів супроводжується ендотермічним ефектом з екстремумом за температури 158°C. Утрата маси прекурсору в температурному інтервалі 140-152°C становить 16,8 %. Вона обумовлена хімічним перетворенням:



Наступний процес в температурному інтервалі 152-210°C пов'язаний із конденсацією групувань $[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ та утворенням комплексних алюмінійвмісних олігомерних ланцюжків:



де $n = 3 \div 30$.

Будова олігомерних ланцюжків має ту особливість, що їх структура сформована з тетраедрів AlO_4 . Нагрівання прекурсору під час дериватографічних досліджень приводить до суттєвого зменшення його маси. Це, у свою чергу, знижує можливість ДТА-методу реєструвати теплові ефекти, пов'язані з перебудовою досліджуваного матеріалу за високих температур. Для підвищення ефективності диференціального термічного аналізу доцільно перед записом дериватограм вилучити з кристалогідратного прекурсору структурну воду. Для цього дев'ятиводний нітрат алюмінію прожарювали за температури 120°C впродовж 1 год. Внаслідок нагрівання $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ втрачав 1,5 моля води (7,5 % маси).

Дериватографічні дослідження розкладу $Al(NO_3)_3 \cdot 7,5H_2O$ (прекурсор 2) при нагріванні до температури 1200°C з швидкістю $10^\circ C \cdot xh^{-1}$ показані на рис. 4.28, б. Порівнюючи дериватограми термічного розкладу прекурсорів, можна виявити, що при більшій швидкості нагрівання проявляється температурна "інерція" хімічних процесів і пов'язаних з ними теплових ефектів [341]. На ТГ-, ДТГ- і ДТА-кривих спостерігається зміщення до вищої температури екстремумів швидкості зміни маси прекурсору та ендотермічних ефектів. Зростання швидкості зміни маси прекурсору 2 за температури 212°C і відповідний ендотермічний ефект за температури 217°C обумовлені вилученням молекул HNO_3 в хімічному процесі (4.8). При нагріванні $Al(NO_3)_3 \cdot 7,5H_2O$ в температурному інтервалі 217-525°C відбувається перетворення олігомерних комплексів $[AlO(OH_2)]^+ \cdot NO_3^-$ (брутто формула $AlONO_3 \cdot H_2O$) у гідроксидоксид алюмінію $AlOOH$ згідно рівняння:



У зазначеному температурному інтервалі прекурсор 2 втрачає 18 % своєї маси. Тепловий ендотермічний ефект, що реєструється на ДТА-залежності в температурному інтервалі 525-1000°C, обумовлений конверсією AlOOH у кристалічну фазу γ -Al₂O₃ згідно рівняння:



Ендоефект при $t > 1100^\circ\text{C}$ зумовлений трансформацією γ -Al₂O₃ в α -Al₂O₃.

Для дослідження фазового та морфологічного стану речовин, що утворюються при розкладі Al(NO₃)₃·9H₂O, кристалогідратний прекурсор прожарювали в протічній аргонівій атмосфері за температури 350, 480, 850 і 1100°C.

Зміни фазового складу зразків, нагрітих за вказаних температур, вивчали методом X-променевої дифрактометрії в діапазоні кутів відбивання $2\theta = 10 \div 65^\circ$ на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні мідного аноду (Cu K_α $\lambda = 0,15418$ нм) з нікелевим фільтром (рис. 4.29).

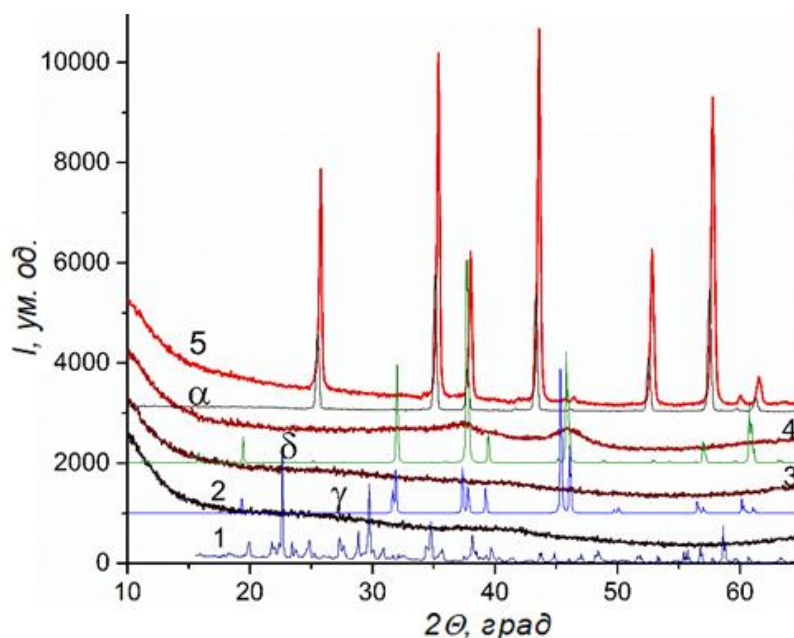


Рис. 4.29. X-променеві дифрактограми Al(NO₃)₃·9H₂O (крива 1) та зразків, нагрітих при 350°C (2), 480°C (3), 850°C (4) і 1100°C (5), а також кристалічних γ -, δ - і α -Al₂O₃.

Дифрактограма зразка 1 засвідчує, що утворені за температури 350°C фази $[\text{AlO}(\text{OH}_2)]^+ \cdot \text{NO}_x$ (брутто формула $\text{AlONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та AlOOH є аморфними (рис. 4.29, крива 2). Дифрактометричні дослідження зразка 2 також вказують на його аморфний стан (рис. 4.29, крива 3). ТЕМ зображення поверхні зразка 2 (рис. 4.30) дозволяють з'ясувати, що досліджуваний матеріал сформований із глобул діаметром 6-10 нм. Більшість глобул мають аморфну структуру, оскільки утворені з хаотично об'єднаних мономерних алюмокисневих ланцюжків. Довжина ланцюжків у глобулах становить 1-5 нм, а їх ширина – 0,3-0,4 нм. Однак окремі глобули, наприклад, виділені колом і позначені індексом I (рис. 4.30, б), мають впорядковану атомну будову, на що вказують паралельні ряди атомів Оксисену. Електронограми аморфних та кристалічних глобул матеріалу розміщені знизу відповідно в лівому та правому куті рисунку.

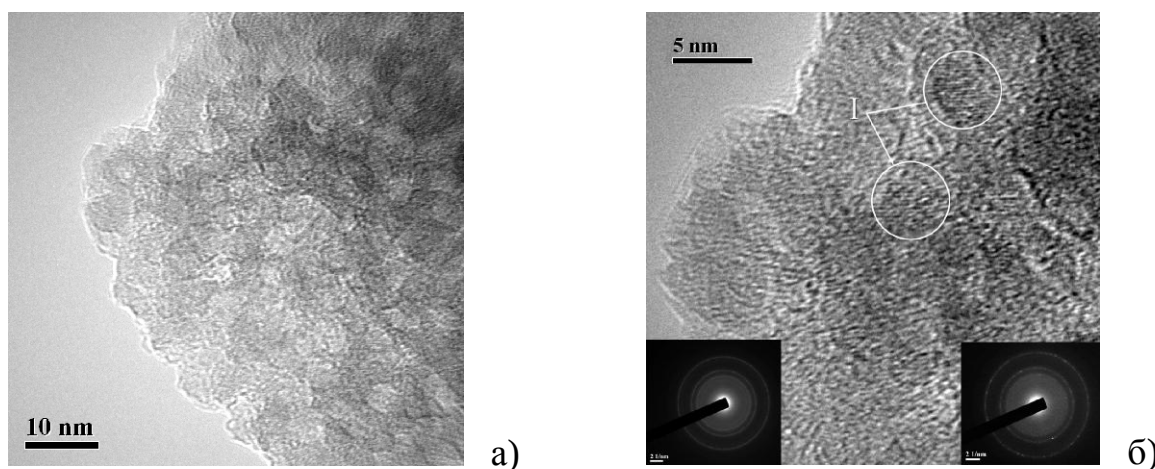


Рис. 4.30 Електронно-мікроскопічні зображення поверхні зразка 2 із розрізненням, що відповідає масштабу 10 нм (а) і 5 нм (б).

Наявність у матеріалі олігомерних ланцюжків із брутто формулою $\text{AlONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ підтверджується ІЧ-спектральними дослідженнями (рис. 4.31). Інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 1385 cm^{-1} у спектрі зразка 2 належить симетричним коливанням аніонів NO_3^- [342]. Ця смуга відсутня для зразків 3 і 4, які зазнають нагрівання при вищих температурах, що супроводжується вилученням нітро-груп; як наслідок, має місце утворення чистого оксиду алюмінію.

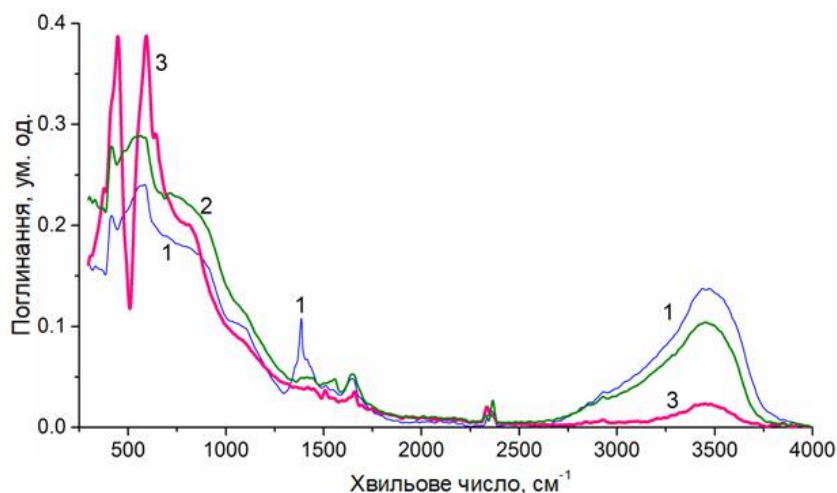


Рис. 4.31. ІЧ-спектри зразка 2 (крива 1), 3 (2) і 4 (3).

В ІЧ-спектрах дослідних зразків інтенсивна смуга з максимумом при 790 см^{-1} належить симетричним валентним, а смуги при 1100 , 1070 см^{-1} та $715,695$ в 687 см^{-1} асиметричним валентним коливанням атомів, пов'язаних Al – O зв'язком. Більші значення частоти деформаційних коливань у спектрі зразка 2 (573 і 420 см^{-1}) у порівнянні з їх частотою в спектрі зразка 3 (564 і 414 см^{-1}) вказують на меншу довжину зв'язку Al – O в тетраедрах гідрооксиду алюмінію, ніж в октаедрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

У всіх дослідних зразках реєструється молекулярна вода. Однак її вміст у ряду матеріалів AlOОН, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зменшується. Валентні коливання O – H зв'язку молекул води у даних матеріалах відповідно проявляються смугами 3458 , 3450 3465 см^{-1} , а їх деформаційні коливання – смугами 1649 , 1664 см^{-1} . Зміщення в напрямку коротких хвиль максимумів смуг деформаційних коливань H_2O до 1664 см^{-1} та валентних коливань O – H зв'язку до 3465 см^{-1} у спектрі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вказує на зменшення геометричних параметрів молекул води внаслідок їх всестороннього стиснення в мікропорах матеріалу. Слабкі за інтенсивністю смуги $1552\text{-}1514\text{ см}^{-1}$ та 1410 см^{-1} у спектрах алюмооксидних матеріалів пов'язані з аніонами HCO_3^- та CO_3^{2-} , які адсорбувалися на їх поверхні [343, 344].

Розклад дев'ятиводного нітрату алюмінію за температури 850°C приводить до утворення кристалічних зародків $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4.29, крива 4),

кристалічна структура якого належить до кубічної сингонії з просторовою групою симетрії $Fd-3mZ$ (227) [345]. Нанокристалітна будова матеріалу спричиняє дифузний фон та значне уширення рефлексів на дифрактограмі. На електронно-мікроскопічних зображеннях поверхні зразка 3 (рис. 4.32) нанокристаліти мають глобулярну форму, а їх діаметр становить 5-8 нм. Параметр ґратки нанокристалітної фази зразка 3 $a = 7,9431(0) \text{ \AA}$. Дане значення суттєво більше за величину параметра ґратки кристалітів мікронного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = 7,887 \text{ \AA}$ [345]). Збільшення розмірів ґратки в оксидних матеріалах є розмірним ефектом, який обумовлений великим Лапласовим тиском, що виникає в частинках нанометрового масштабу [346]. Намагання Лапласового тиску зблизити атоми алюмінію в структурі оксидного матеріалу викликає протидію, яка послаблює міжатомну взаємодію у хімічному зв'язку $\text{Al} - \text{O}$ і приводить до його видовження.

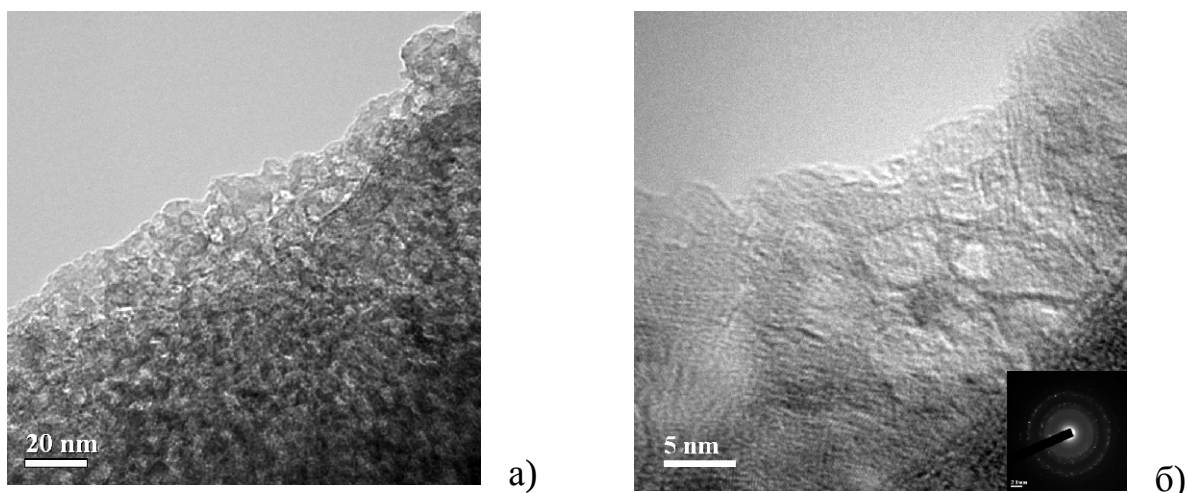


Рис. 4.32. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні дослідного зразка 3 із розрізненням, що відповідає масштабу 20 нм (а) і 5 нм (б). Знизу у правому куті зображення (б) розміщена електронограма матеріалу.

Зразок 4, одержаний прожарюванням $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ за температури 1100°C , кристалізується з утворенням фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ґратка цієї фази належить до тригональної сингонії з просторовою групою симетрії $R3cH$ (167) [347]. Розраховані за даними дифрактометричних досліджень параметри ґратки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ становлять: $a = b = 4,7579(5) \text{ \AA} \pm 0,0005(3) \text{ \AA}$; $c = 12,9890(7) \pm 0,0012(7) \text{ \AA}$.

Ізотерми полімолекулярної адсорбції / десорбції азоту зразків 1-3 (рис. 4.33) мають ту особливість, що при досягненні адсорбтивом тиску насиченої пари p_0 величина адсорбції залишається незмінною. Такий характер ізотерм адсорбції є типовим для мікро- та мезопористих матеріалів [46]. Зовсім інший вигляд має ізотерма полімолекулярної адсорбції / десорбції азоту зразка 4. При відносному тиску $p / p_0 > 0,9$ адсорбція азоту різко зростає. Така залежність адсорбції азоту від зміни відносного тиску є характерною для непористих і макропористих матеріалів.

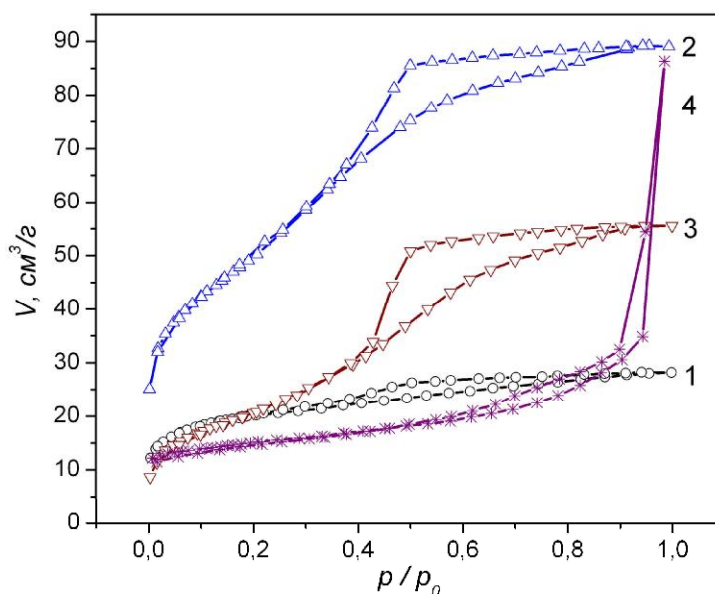


Рис. 4.33. Ізотерми адсорбції / десорбції азоту дослідних зразків (номер кривої відповідає номеру зразка).

Визначені за ізотермами адсорбції / десорбції азоту значення питомої поверхні S_n та об'єму пор V досліджуваних матеріалів наведені в табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Характеристики пористої структури дослідних зразків

Найменування зразка	S_n , м²/Г	S_{micro} , м²/Г	S_{meso} , м²/Г	V , см³/Г	V_{micro} , см³/Г	V_{meso} , см³/Г
Зразок 1	66	29	37	0,044	0,009	0,035
Зразок 2	180	34	146	0,138	0,007	0,131
Зразок 3	77	6	71	0,086	0,001	0,085
Зразок 4	14	3	11	0,070	0,001	0,069

Як слідує з даних табл. 4.9, параметри пористої структури дослідних зразків сильно залежать від температури прожарювання дев'ятиводного

нітрату алюмінію. У міру підвищення температури з 350°C (зразок 1) до 480°C (зразок 2) об'єм пор матеріалу та його питома поверхня збільшуються відповідно в 3,2 та 2,7 разів. Подальше зростання температури прожарювання призводить до суттєвого зменшення пористості матеріалу, насамперед для зразка 4.

За даними РПР, розрахованими 2D-NLDFT методом в наближенні циліндричних пор, для зразка 1 характерна мікро- і мезопористість (рис. 4.34, а, крива 1). Серед мікропор домінують пори із середнім розміром 1,5 і 2,0 нм, а серед мезопор – 3,6 і 4,9 нм. Зростання температури прожарювання прекурсору до 480°C зумовлює впорядкування глобулярної структури гідроксидоксиду алюмінію та формування мезопористої структури із незначною часткою (~ 19 %) мікропор (рис. 4.34, а, крива 2). Утворення фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ за температури 850°C (зразок 3) зумовлює зменшення діаметра глобул матеріалу і відповідно збільшення розміру пор до 5,0 нм (рис. 4.34, а, крива 3). Пориста структура даного матеріалу сформована на 92 % мезопорами. Оксидний матеріал $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (зразок 4), одержаний за температури 1100°C, має неоднорідну пористу структуру, сформовану із мезо- та макропор (рис. 4.34, б, крива 4). Неоднорідна пористість зразка 4 обумовлена спіканням матеріалу та зростанням його питомої густини. При фазовому перетворенні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ питома густина оксидного матеріалу збільшується з 3,68 г/см³ [345] до 3,97 г/см³ [347].

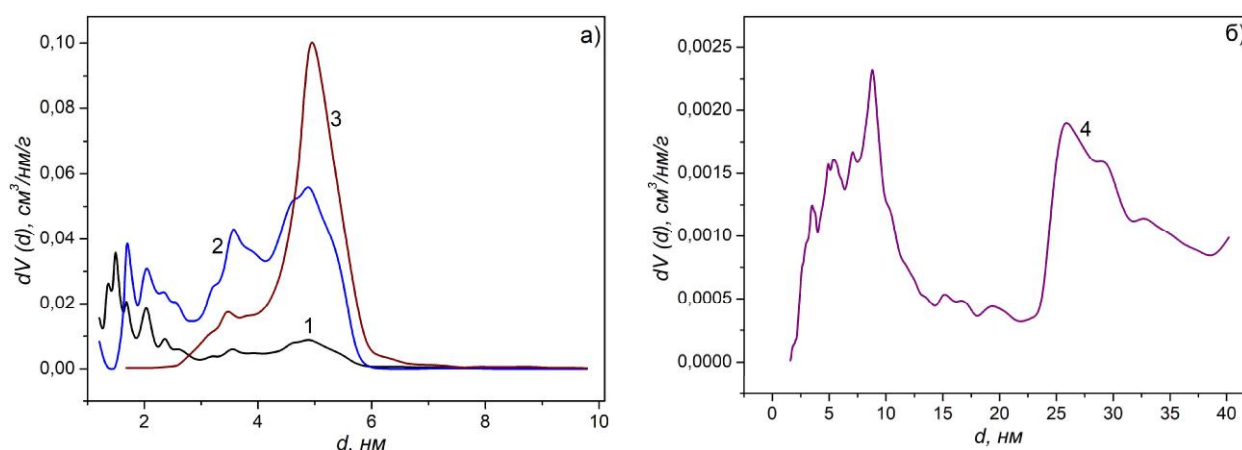


Рис. 4.34. РПР дослідних зразків 1-3 (а) та 4 (б).

4.4.2. Темплатний синтез мезопористих вуглецевих матеріалів для електрохімічних конденсаторів.

Як слідує із результатів пункту 4.4.1, прожарювання дев'ятиводного нітрату алюмінію за температур 850 і 1100°C зумовлює утворення матеріалів, що володіють, в основному, мезопористою структурою. З огляду на це, даний прекурсор є цікавим з точки зору використання його як ендотемплати при одержанні ПВМ та подальшого їх застосування як електродних матеріалів для ЕК [348, 349].

Із кристалічної D-лактози ($C_{12}H_{22}O_{11}$) як прекурсорі отримували вугілля за температури 400°C впродовж 30 хв в атмосфері повітря. Подальша термоокиснююча активація вугілля проводилася за температури 800°C впродовж 30 хв в атмосфері аргону. Даний матеріал позначений як зразок 1.

Для здійснення ендотемплатного синтезу ПВМ D-лактозу змішували із дев'ятиводним нітратом алюмінію $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ у співвідношенні 3:1 (зразок 2) та 1:1 (зразок 3). Після проведення термолітичного розкладу дисахаридного прекурсорі, що містить у своєму молекулі нітрату алюмінію, утворюється композиційний матеріал C-AlOON. Даний матеріал просочувався розчином КОН, сушився і прожарювався при 800°C впродовж 40 хв. $KAlO_2$, сформований в об'ємі ПВМ, вимивався водою.

Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ визначали за ізотермами адсорбції / десорбції азоту. Методи гальваностатичного циклювання і циклічної вольтамперометрії використовували для дослідження електрохімічних властивостей ЕК з електродами на основі дослідних зразків ПВМ.

На відміну від зразка 1, для якого реєструється граничне значення величини адсорбції при досягненні тиску насиченої пари p_0 (адсорбційні залежності з цими ознаками характерні для мономолекулярної адсорбції речовин мікропористими сорбентами, які за класифікацією IUPAC належать до I-го типу [46]), для зразків 2 і 3 ізотерми характеризують процеси полімолекулярної адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного

походження [350] (рис. 4.35). Форма петлі гістерезису належить до типу Н4 [46], яку пов'язують з капілярною конденсацією в мезопорах.

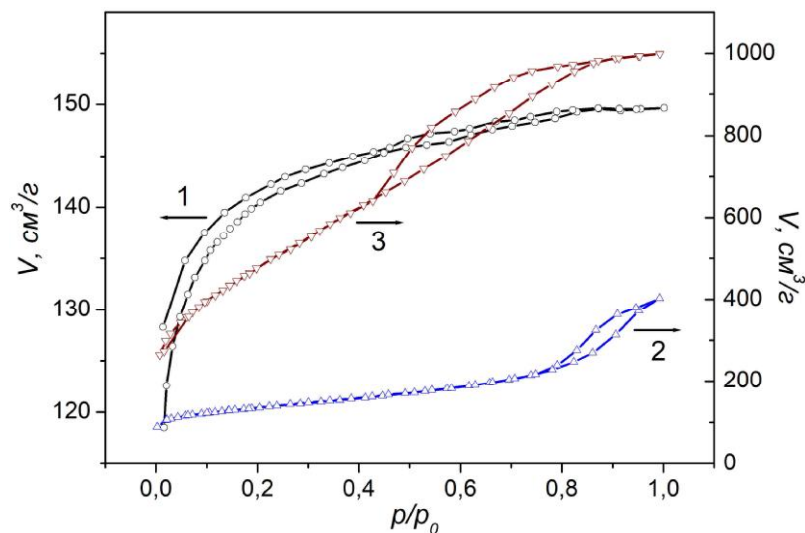


Рис. 4.35. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту зразків 1-3.

Із даних розрахунку параметрів пористої структури ВМ (табл. 4.10) слідує, що неактивований вуглець (зразок 1) має помірну питому поверхню $499 \text{ м}^2/\text{г}$ та невеликий об'єм пор $0,222 \text{ см}^3/\text{г}$. Значні зміни пористої структури спостерігаються в результаті використання ендотемплати AlOOH . Зокрема, для зразка 2 хоча і не відбувається зростання питомої поверхні, проте об'єм пор зростає майже в 3 рази та відбувається значний розвиток мезопор. При співвідношенні $\text{C} : \text{AlOOH} = 1:1$ (зразок 3) питома поверхня та об'єм пор зростають відповідно в 3,4 і 7 разів, а частка мезопор становить 85 %.

Таблиця 4.10

Параметри пористої структури дослідних зразків

Зразок	Матеріал	S_n , $\text{м}^2/\text{г}$	S_{micro} , $\text{м}^2/\text{г}$	S_{meso} , $\text{м}^2/\text{г}$	V , $\text{см}^3/\text{г}$	V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_{meso} , $\text{см}^3/\text{г}$
1	С	499	455	44	0,222	0,198	0,024
2	С- AlOOH (3:1)	481	215	266	0,623	0,093	0,530
3	С- AlOOH (1:1)	1707	461	1246	1,546	0,247	1,299

Зміни пористої структури ВМ в результаті термохімічної активації та ендотемплатування підтверджуються кривими РПР (рис. 4.36). Неактивований вуглець є мікропористим – більшість його пор мають розмір

1,17 нм (рис. 4.36, крива 1). Зразок 2 характеризується інтенсивним максимумом в околі 1 нм, який відповідає мікропорам, та досить широким розподілом мезопор в діапазоні від 2 до 25 нм (рис. 4.36, крива 2). Найбільш помітні зміни у РПР по відношенню до вихідного матеріалу спостерігаються для зразка 3 (рис. 4.36, крива 3). Ендотемплатування прекурсору на основі лактози гідроксидом алюмінію створює передумови для формування мікро-мезопористої структури, в якій максимум у розподілі мікропор лежить в околі 1,3 нм, а мезопор – 5 нм. Менш інтенсивні максимуми у розподілі мезопор спостерігаються при 2,4, 3,1 та 3,8 нм. Співставляючи результати низькотемпературної порометрії із даними по вивченню процесів термодеструкції дев'ятиводного нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (пункт 4.4.1, [339]), стають зрозумілими відмінності у РПР досліджуваних зразків. При термолітичному розкладі дисахаридного прекурсору, що містить у своєму складі молекули нітрату алюмінію, утворюється композиційний матеріал C-AlOОН, в якому об'єм вуглецевої матриці заповнений глобулами бемітної фази діаметром 3-5 нм. Вилучення цієї фази з об'єму ПВМ методом вилуговування дозволяє одержувати мезопористий вуглець з великим об'ємом пор.

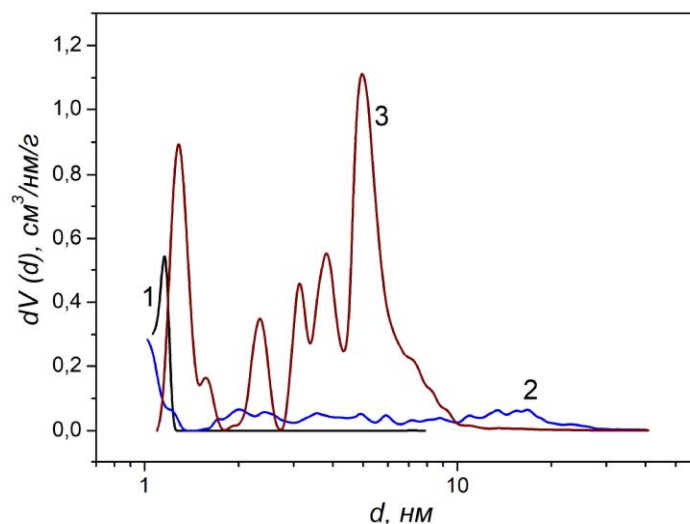


Рис. 4.36. Розподіл пор за розмірами для зразків 1-3.

Щоб з'ясувати можливість використання ПВМ, отриманих методом ендотемплатування, в якості електродів ЕК, були проведені гальваностатичні

дослідження. Із залежностей $U = f(t)$ (рис. 4.37) за формулами (4.5) і (4.6) відповідно були розраховані значення питомої ємності електродних матеріалів та внутрішнього опору ЕК.

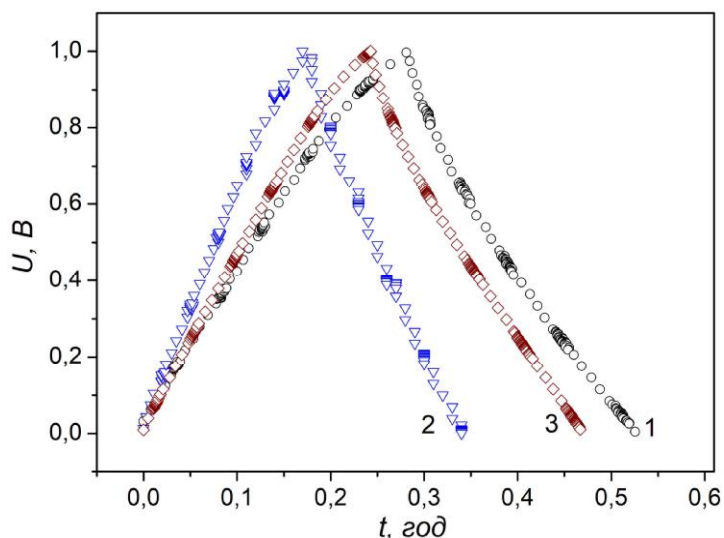


Рис. 4.37. Зарядні / розрядні криві ЕК на основі зразків 1-3.

Аналізуючи приведені на рис. 4.38, а залежності, приходимо до висновку, що найбільшу питому ємність (160-137 Ф/г) при розряджанні струмом 10-100 мА демонструє зразок 1. Застосування ендотемплати AlOON призводить до зменшення питомої ємності ЕК, сформованих на основі зразків 2 і 3. У випадку зразка 2 це обумовлено зменшенням у 2 рази питомої поверхні мікропор (відносно зразка 1), які задіяні у формуванні ПЕШ та забезпечують ємність ЕК, при майже однаковій величині питомої поверхні матеріалу. Менші значення питомої ємності ЕК на основі зразка 3 (147-132 Ф/г) можна пояснити суттєвим зменшенням поверхні мікропор щодо загальної поверхні матеріалу (для зразка 1 $S_{micro}/S_{BET} \gg 91\%$, для зразка 4 – 27 %).

Перерозподіл у співвідношенні мікро- і мезопор, спричинений як термохімічною активацією, так і методом ендотемплатування, зумовлює зміни у внутрішньому опорі ЕК (рис. 4.38, б). Спостерігається певна кореляція між даними величинами – чим більша частка мезопор у об'ємі ПВМ, тим більшим внутрішнім опором володіє ЕК.

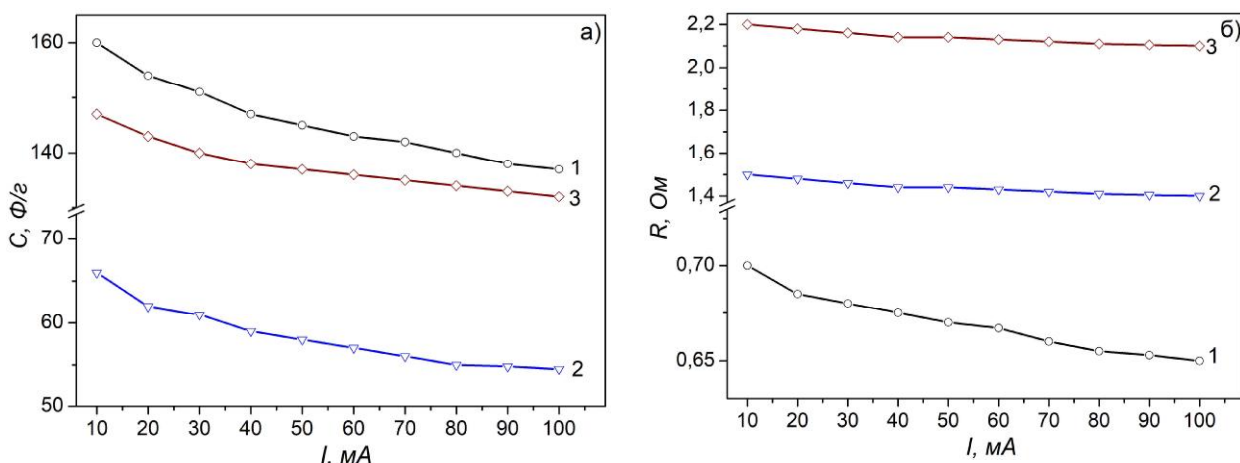


Рис. 4.38. Залежність питомої ємності (а) і внутрішнього опору (б) від розрядного струму ЕК на основі зразків 1-3.

Одним із критеріїв вибору максимального заряд/розрядного струму при циклюванні ЕК є зменшення спаду напруги ΔU при замиканні розрядного кола не більш, ніж на 20 % від максимальної напруги (в даному випадку 1 В), тобто на 0,2 В. Для ЕК, сформованих на основі зразка 1, таке зменшення напруги спостерігається вже при розрядному струмі 100 мА. На противагу цьому, ЕК, сформовані на основі зразків 2 і 3, витримують циклювання при струмах 110-170 мА та 110-200 мА відповідно, забезпечуючи значення питомої ємності 54-52 Ф/г та 131-121 Ф/г. Використання ендотемплати в процесі отримання матеріалу призводить до зростання кількості мезопор, які, будучи транспортними порами, забезпечують швидкий доступ йонів електроліту до поверхні матеріалу при великих заряд/розрядних струмах.

За даними циклічної вольтамперометрії вольтамперограми, зняті при меншій швидкості сканування (1 мВ/с), мають симетричну, подібну до прямокутника форму (рис. 4.39, а). Така форма вольтамперограм засвідчує, що накопичення заряду в ЕК відбувається внаслідок формування ПЕШ на межі розділу електрод / електроліт, а побічні окиснювально-відновні (фарадеївські процеси) відсутні.

При більшій швидкості сканування (20 мВ/с, рис. 4.39, б) прямокутна форма вольтамперограм дещо порушується внаслідок зростанням опору електрохімічної системи за рахунок локального зменшення концентрації

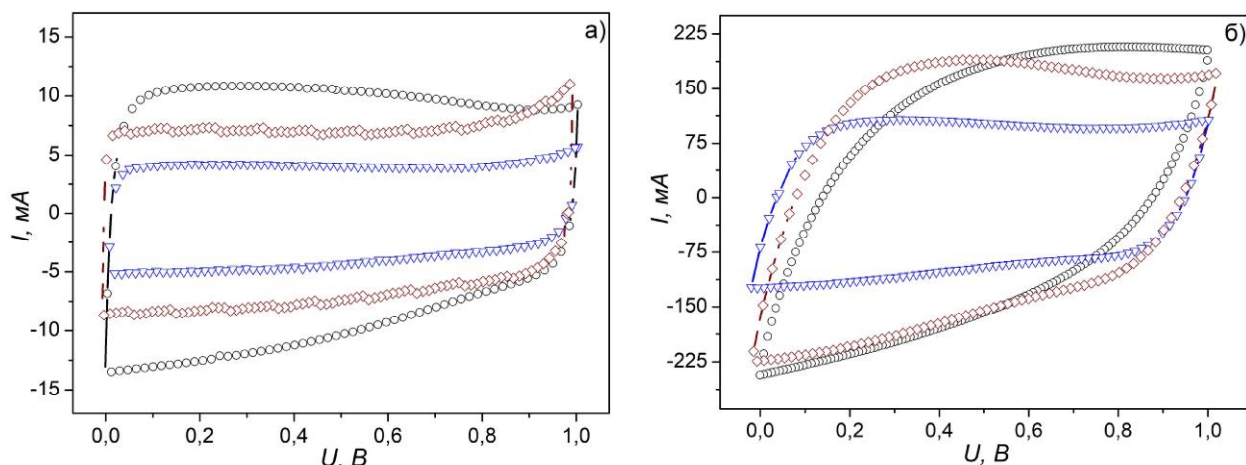


Рис. 4.39. Циклічні вольтамперограми ЕК на основі зразків 1 (—○—), 2 (—◻—) і 3 (—◇—) при швидкості сканування 1 мВ/с (а) та 20 мВ/с (б).

йонів електроліту в мікропорах електродного матеріалу [336]. Найбільш помітні ці зміни для зразка 1, в якому домінують мікропори. Для зразків 2 і 3, в яких вже переважають мезопори, відхилення від прямокутної форми є менш суттєві, що підтверджує результати гальваностатичних досліджень про можливість розрядження / зарядження ЕК на основі даних матеріалів великими струмами.

У даному розділі встановлено, що карбонізовані матеріали, одержані термічним розкладом глюкози, сахарози і лактози в інертній атмосфері за температури 230-355°C, при подальшому нагріванні до температури 1000°C втрачають 55-75 % своєї маси. Це пов'язано з утворенням в матеріалі карбіноїдних кластерів C_4H_2O (66 а.о.м.), C_5HO_2 або C_6H_5O (93 а.о.м.), $C_6H_6O_2$ або C_9H_2 (110 а.о.м.), які при нагріванні відокремлюються від вуглецевої матриці і переходять у газову фазу. З'ясовано, що максимальна інтенсивність сублімаційного процесу реєструється за температур 270-280°C.

З'ясовано, що термоокиснююча активація карбонізованого матеріалу шляхом його прожарювання за температур 800 і 1000°C забезпечує зростання у 2-14 разів питомої поверхні та в 1,5-7 разів об'єму пор. Текстура матеріалу, одержаного із лактози, сформована з пластівчастих кристалітів, більшість яких мають товщину $\sim 0,4$ нм і розмір пелюсток 0,4-5 нм, що забезпечує їм найвище значення питомої електропровідності ($147,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) за

температури активації 1000°C. Текстура вуглецю з глюкози і сахарози сформована переважно з кристалітів розміром 2,4-3 нм, які близькі за формою до глобул.

З'ясовано, що питома ємність ЕК, сформованих на основі вуглеців із сахаридів, забезпечується формуванням ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт, а накопичення ємності за рахунок псевдоємності чи редокс-реакцій відсутнє. Значення питомої ємності ЕК при значенні розрядного струму 10 мА становлять 160 Ф/г (Л800), 117 Ф/г (Г800) і 94 Ф/г (С800). Отримані значення задовільно корелюють із величиною питомої поверхні і загальним об'ємом пор даних матеріалів. Зростання температури активації до 1000°C зумовлює зменшення питомої ємності ЕК відповідно на 44, 70 і 20 %.

Термохімічна активація ПВМ на основі лактози пороутворюючими агентами КОН, K_2CO_3 , $ZnCl_2$ та $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ за температури 800°C зумовлює збільшення об'єму пор і питомої поверхні матеріалу відповідно в 1,8-5,3 та 1,7-4,2 рази, а питомої електропровідності в 1,4-2,8 разів. Активуючі реагенти за ефективністю впливу на властивості ПВМ можна розмістити в ряді: $ZnCl_2 > КОН > K_2CO_3 > SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Активація $ZnCl_2$ дозволила отримати ВМ із питомою поверхнею 2122 м²/г.

Найбільшою питомою ємністю як електродний матеріал ЕК володіє ПВМ, що має найвищу питому електропровідність (78 Ом⁻¹·м⁻¹) та активований реагентом КОН. Його питома ємність становить 176-157 Ф/г при розряджанні ЕК струмами 10-100 мА, що на 10 % перевищує значення ємності для неактивованого вуглецю.

Запропоновано механізм розкладу дев'ятиводного нітрату алюмінію в діапазоні температур 20-1200°C. Особливість процесу проявляється в тому, що за температури вище 210°C аморфна та кристалічна фази беміту сформовані з глобул діаметром 6-10 нм, причому аморфна структура глобул містить хаотично об'єднані мономерні алюмокисневі ланцюжки – AlOH – O – AlOH – довжиною 1-5 нм. Зростання температури прожарювання прекурсорів від 350 до 525°C сприяє формуванню мезопористого гідроксидоксиду

алюмінію з розміром пор 2,4-4,9 нм та об'ємом пор 0,138 см³/г. Прожарювання прекурсору за температури 850°C забезпечує утворення мезопористого γ -Al₂O₃ з розміром пор 5,0 нм і об'ємом пор 0,084 см³/г. Одержаний за температури 1100°C α -Al₂O₃ має неоднорідну пористу структуру і містить мезопори розміром 8-40 нм та об'ємом 0,070 см³/г.

Запропоновано спосіб отримання синтетичного ПВМ з використанням лактози (як прекурсору) та мезопористого гідроксиду алюмінію AlOOH (як темплати) як результат термодеструкції дев'ятиводного нітрату алюмінію Al(NO₃)₃·9H₂O. Встановлено, що питома поверхня та об'єм пор синтезованого зразка при співвідношенні С : AlOOH = 1:1 зростають відповідно в 3,4 і 7 разів по відношенню до вихідного матеріалу, а частка мезопор становить 85 %. ЕК, сформований на основі мезопористого вуглецю, демонструє на 8 % меншу ємність при розрядному струмі 10 мА на відміну від конденсатора на основі вуглецю із лактози, проте за рахунок розвиненої мезопористої структури дозволяє розрядження струмами до 200 мА.

Література до огляду

46, 88, 96-103, 107, 108, 127-129, 148-152, 314-350.

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ

5.1. Електрохімічне впровадження йонів літію в мезопористий діоксид кремнію

В останні роки отриманню і дослідженню властивостей неорганічних порошкових матеріалів, які сформовані із частинок нанометричного масштабу, приділяється велика увага з боку дослідників. Специфічні фізико-хімічні властивості даних матеріалів обумовлюються великою питомою поверхнею частинок. Насамперед, її значення є одним із ключових факторів, які здійснюють визначальний вплив на енергонакопичувальні властивості електродних матеріалів для ЛДС. Крім того, структурно-морфологічні властивості таких матеріалів дозволяють реалізувати об'ємну і поверхневу локалізацію йонів літію в електродному матеріалі при проведенні електрохімічної інтеркаляції.

До таких матеріалів належать нанорозмірний діоксид кремнію – кремнезем. Основними методами одержання кремнезему є пірогенний метод, в основі якого лежить спалювання галогенідів кремнію SiCl_4 , SiBr_4 , SiF_4 , [351] або кремнійорганічних сполук CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_6\text{SiO}_2$ [352] у воднево-повітряному полум'ї, та рідкофазний метод, який базується на золь-гель перетворенні і гідролізі тетрахлориду кремнію (SiCl_4) водою та розчинами хлоридної кислоти [353].

Використання в ролі нейтральних темплатів потрійних полімерів типу $\text{PEO}_x\text{PPO}_y\text{PEO}_x$ полі(етиленоксид)-полі(пропіленоксид)-полі(етиленоксид) стало важливим досягненням у сфері синтезу впорядкованих мезопористих кремнеземів. Такий підхід дав можливість розширити розмір пор однорідномезопористих матеріалів з 2-3 нм (MCM-41) до 30 нм [354]. При цьому вони можуть утворювати мезофази із кубічною (SBA-16) чи

гексагональною (SBA-15) симетрією залежно від розміру поліетиленоксидної складової потрійних полімерів та концентрації темплати.

Розвинена пориста структура і значна питома поверхня створюють передумови для зростання питомих енергоємних параметрів катодного матеріалу внаслідок інтеркаляції йонів літію в структуру матеріалу-“господаря” при максимальній ефективності використання “гостьових” позицій і за рахунок формування поверхневих шарів, які за своїми властивостями близькі до адсорбційних. З огляду на це мезопористий кремнезем SBA-16 є цікавим з точки зору можливості його застосування як електродного матеріалу в ЛДС [355, 356].

Для отримання кремнезему SBA-16 використовували тетраетоксисилан (ТЕОС), як прекурсор кремнезему, і полімер Pluronic F127 ($\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$), як темплату. Для цього у колбу з термометром і зворотнім холодильником вносили 19,5 мл розчину 38 % хлоридної кислоти, в якому попередньо розчиняли 4,5 г полімеру Pluronic F127. Розчин перемішувався впродовж 20-30 хв, потім до нього додавали 16,5 г *n*-бутилового спирту. Після годинного перемішування до розчину додавали 22,5 мл ТЕОС, суміш перемішували при 45°C впродовж 24 год, потім витримували 48 год в статичних умовах при 100°C. Отриманий матеріал відфільтровували, промивали дистильованою водою і висушували при 100°C впродовж 5 год. Для видалення органічної складової композит прожарювали при 550°C впродовж 5 год. Мольне співвідношення вихідних компонентів синтезу становило $\text{ТЕОС:F127:BuOH:H}_2\text{O:HCl} = 315:1:566: 37735:565$.

Ізотерма адсорбції-десорбції азоту для синтезованого кремнезему, отримана за температури 77 К на установці ASAP 2000 (Micromeritics, США), відноситься до характерного для мезопористих кремнеземів IV типу ізотерм [46] із петлею гістерезису в діапазоні значень відносних тисків $p/p_o = 0,4-0,8$ (рис. 5.1). Величина питомої поверхні, визначена методом БЕТ, становить 810 м²/г.

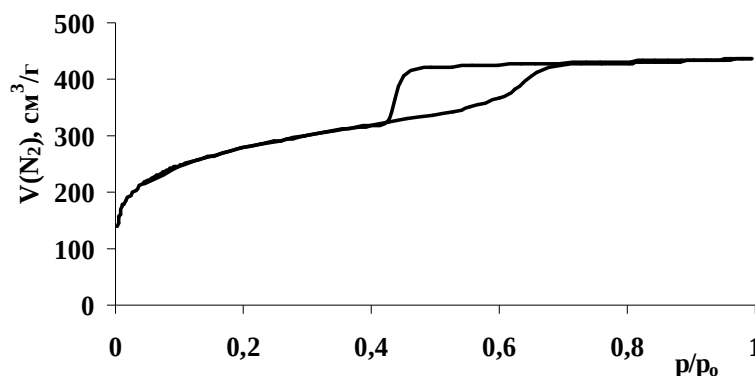
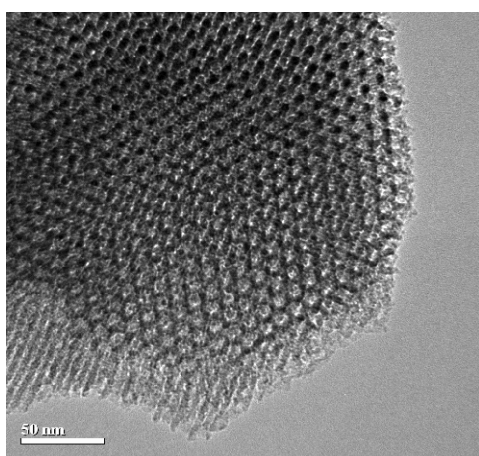
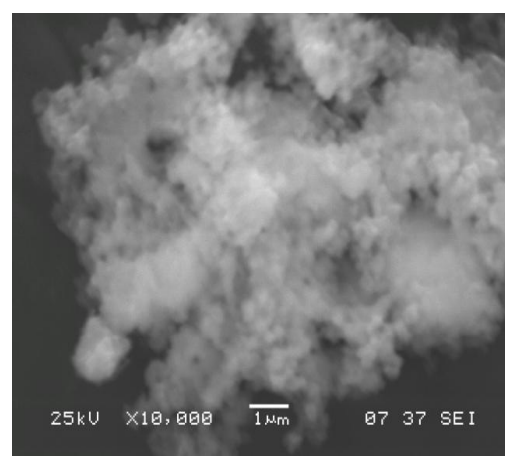


Рис. 5.1. Ізотерма адсорбції/ десорбції азоту кремнеземом SBA-16.

За даними трансмісійної електронної мікроскопії (мікроскоп MET JEOL-2000 EX-II, Японія) отриманий матеріал володіє добре впорядкованими і регулярно розташованими порами із середнім діаметром 5 нм (рис. 5.2, а). Згідно даних скануючої електронної мікроскопії (мікроскоп Superprobe 733, JEOL, Японія) одержаний кремнезем складається із сферичних частинок відносно нерегулярної форми (рис. 5.2, б).



а)



б)

Рис. 5.2. TEM- (а) та СЕМ-зображення (б) кремнезему SBA-16.

За даними гальваностатичних досліджень, проведених за густини струму 25 мкА/см^2 на розрядному стенді TIONiT P2.00-xx, розрядна ємність даного матеріалу на першому циклі становила $180 \text{ мА} \cdot \text{год/г}$. Проте, після заряджання елемента її величина не перевищувала $9 \text{ мА} \cdot \text{год/г}$, а значення необоротної ємності сягало 95 %. Слід зазначити, що при зростанні кількості зарядних / розрядних циклів ($n ; 200$), кулонівська ефективність $C_s/C_p \approx 1$ (рис. 5.3), де C_s і C_p характеризують відповідно зарядну і розрядну ємності.

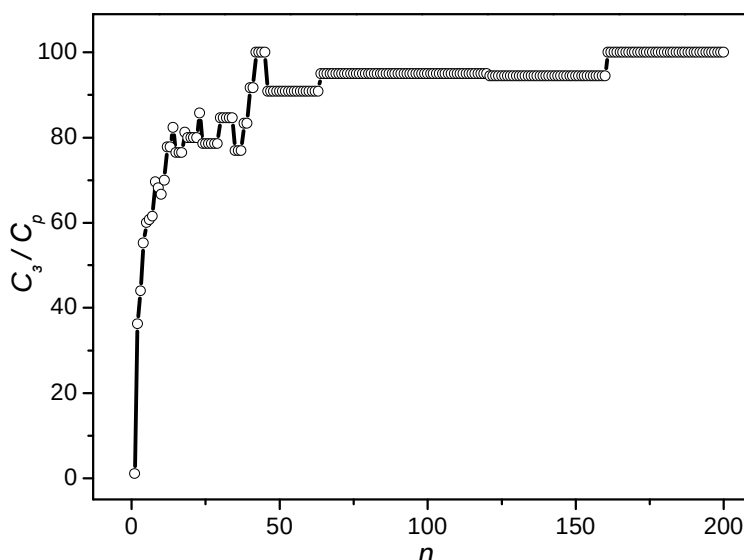


Рис. 5.3. Залежність кулонівської ефективності від кількості циклів заряду / розряду.

Щоб встановити причини такої поведінки ЛДС і з'ясувати особливості перебігу електрохімічних процесів при інтеркаляції йонів літію в кремнезем SBA-16, було застосовано метод імпедансної спектроскопії. Частотну дисперсію комплексного імпедансу досліджували в діапазоні 10^{-2} - 10^5 Гц, використовуючи амплітудно-частотний аналізатор Autolab/ FRA-2 (Нідерланди). Розрахунок параметрів елементів ЕЕС, що моделюють процес електрохімічного впровадження йонів літію в кремнезем, проводився за рахунок мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, обчисленого для запропонованої ЕЕС в автоматичному режимі за допомогою комп'ютерної програми ZView-2.

Перш ніж переходити до кількісного опису імпедансних залежностей $Z'' = f(Z')$ (рис. 5.4), проаналізуємо якісні зміни діаграм Найквіста при збільшенні ступеня впровадження x .

Як видно з рис. 5.4, у високочастотній ділянці спектру діаграма Найквіста являє собою пряму лінію, яка проходить під кутом, близьким до 45° , до дійсної осі. Згідно результатів робіт [289, 357], в яких досліджувалося впровадження йонів літію у ПВМ, найбільш високочастотна дуга пов'язується із утрудненим масопереносом йонів в ПТШ, який володіє літій-катіонною провідністю. Подолання цього шару здійснюється за дифузійним

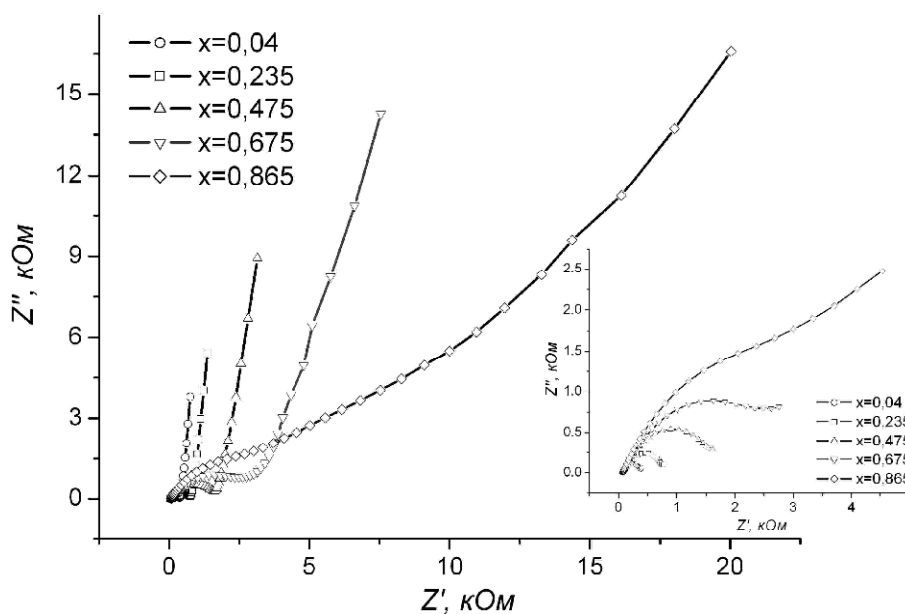


Рис. 5.4. Діаграми Найквіста при зростанні ступеня впровадження йонів літію в кремнеземі SBA-16 (вставка відображає діаграми високо- і середньочастотної ділянок спектру).

механізмом. Високо- і середньочастотна ділянки спектру мають форму понижених напівкіл, величина яких при зростанні x також збільшується. Виникнення даної дуги пояснюється утрудненим переносом заряду через межу розділу електроліт / електрод. У всіх випадках в діапазоні низьких частот на спектрі присутня лінійна ділянка, що проходить під різними кутами до дійсної осі. При збільшенні ступеня впровадження x вона переходить із “квазівертикальної” (ємнісної) лінії в дифузійну. Дана ділянка спектру, як правило, ототожнюється із накопиченням електричного заряду в об’ємі електродного матеріалу і сповільненою дифузією впроваджених йонів літію в матеріалі-“господарі”.

ЕЕС являє собою спрощену модель реальних процесів в досліджуваній системі, які чинять опір електричному струму. Цілісний фізичний зміст всіх структурних елементів схеми за умови оптимальної апроксимації експериментальних годографів імпедансу є базовим критерієм при виборі ЕЕС. З огляду на це, для наближення експериментальних кривих, що описують процес електродної поляризації на всіх етапах електрохімічного впровадження, було застосовано ЕЕС, яка являє собою модель адсорбції за

умови $0,04 \leq x \leq 0,765$ (рис. 5.5, а) і узагальнену модель Рендлса-Ершлера при $x > 0,765$ (рис. 5.5, б).

У даній схемі R_s являє собою опір електроліту, контактів і підвідних проводів, CPE_1 – елемент постійної фази дифузійного типу, який використано для опису утрудненої дифузії йонів літію в ПТШ, R_1 – опір ПТШ, C_{dl} – ємність ПЕШ на межі розділу електроліт / електрод, R_{ct} – опір перенесення заряду через межу розділу ПТШ / інтеркалянт, CPE_{ad} та CPE_{diff} – елемент постійної фази відповідно ємнісного і дифузійного типів, які характеризують процеси сорбції йонів літію на поверхні електродного матеріалу та їх дифузії в ньому.

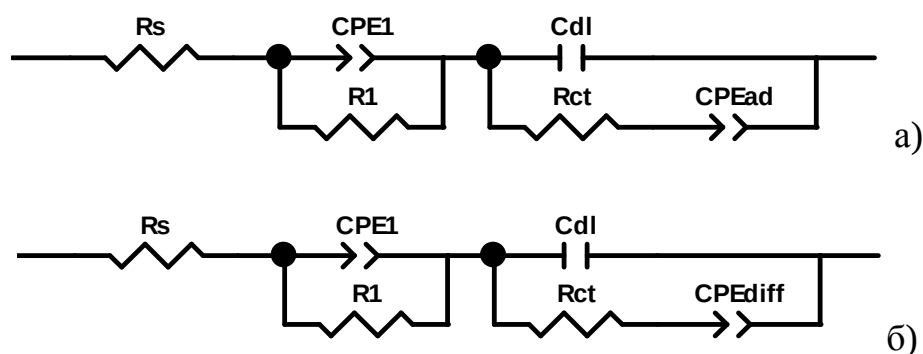


Рис. 5.5. ЕЕС, які моделюють процес електрохімічного впровадження йонів літію в кремнезем SBA-16: а) $0,04 \leq x \leq 0,765$; б) $x > 0,765$.

Застосування запропонованих схем дало можливість з високою точністю наблизити експериментальний спектр до розрахункового. Зокрема, коефіцієнт Крамерса-Кронінга при апроксимації не перевищував $5 \cdot 10^{-4}$, а відмінність модельних та експериментальних спектрів становила не більше 5 %.

На основі правильності підбору ЕЕС і відповідності елементів схеми реальним фізичним процесам, було досліджено кінетику елементів схеми при зміні рівноважного електродного потенціалу (табл. 5.1).

Як слідує з табл. 5.1, параметр R_s при збільшенні ступеня впровадження майже не змінюється, демонструючи незначну тенденцію до зростання, що вказує на зменшення концентрації йонів літію біля поверхні електроду і рівноважний стан електрохімічної системи.

$R_1 \parallel CPE_1$ -ланка моделює поведінку дифузійного проникнення йонів літію через межу розділу електроліт / електрод. На приналежність цієї ланки до дифузійного процесу вказує параметра CPE_{1P} , значення якого є близьким до 0,5. Можна припустити, що вже на початкових стадіях впровадження йонів літію на поверхні електродного матеріалу зароджуються мікрообласті з йонним типом провідності – ПТШ, який формується із солей (фторидів, карбонатів) і оксид-гідроксидів літію [291]. Вказані процеси є результатом побічних електрохімічних реакцій на межі розділу електроліт / електрод. При збільшенні x спостерігається монотонне нелінійне зростання параметра R_1 , що свідчить про ріст геометричних розмірів шару. Зменшення параметра CPE_1 можна пов'язати із поступовим блокуванням поверхні електроду плівкою ПТШ, яка утруднює доставку йонів літію до його поверхні.

Таблиця 5.1

Параметри ЕЕС для Li_xSiO_2 -електроду

x	R_s , Ом·см ²	R_1 , Ом·см ²	CPE_{1T} , мкОм·см ² /с ^{1/2}	CPE_{1P}	C_{dl} , мкФ/см ²	R_{ct} , Ом·см ²	CPE_T , мФ/см ²	CPE_P
0,040	23,9	100	38,6	0,58	48,2	35	8,8	0,93
0,090	24,2	124	32,3	0,58	44,9	49	8,1	0,92
0,140	24,2	138	30,8	0,58	42,6	56	7,3	0,93
0,190	24,5	193	28,0	0,58	36,9	94	6,4	0,93
0,235	24,4	198	26,8	0,59	36,4	94	6,1	0,93
0,285	25,0	238	23,9	0,59	36,4	111	5,6	0,92
0,330	24,9	244	21,9	0,60	36,4	110	5,1	0,92
0,380	27,0	410	17,9	0,61	35,1	201	4,2	0,91
0,430	27,3	434	17,1	0,61	36,2	186	3,7	0,90
0,475	27,5	486	15,7	0,61	37,7	169	3,3	0,89
0,525	28,0	572	14,5	0,61	37,9	206	3,0	0,89
0,575	27,8	651	12,9	0,61	42,8	174	2,6	0,86
0,625	27,5	786	12,5	0,59	38,7	173	2,2	0,84
0,675	27,4	1121	12,7	0,59	38,7	140	1,6	0,81
0,720	27,1	1407	12,6	0,59	30,5	129	1,3	0,78
0,765	26,8	1708	12,9	0,58	26,2	147	1,1	0,75
0,815	27,5	2094	13,1	0,58	16,9	210	0,7	0,65
0,865	26,7	2550	20,9	0,54	9,5	252	0,4	0,48
0,900	26,2	3154	19,3	0,54	8,2	311	0,3	0,56

Одночасно із формуванням ПТШ на поверхні катоду в діапазоні значень $0,04 \leq x \leq 0,765$ має місце формування ПЕШ та адсорбція йонів літію. За даний процес в схемі відповідає ланка $C_{dl} (R_{ct}-CPE)$.

Проаналізуємо зміну даних параметрів схеми при збільшенні значення x . Опір перенесення заряду R_{ct} зазнає монотонної зміни в діапазоні $0,04 \leq x \leq 0,38$. Даний результат можна обґрунтувати наступним чином. Початкова стадія процесу характеризується впровадженням йонів літію в приповерхневий шар катодного матеріалу. Ці йони будуть чинити опір впровадженню наступних йонів. При $0,38 < x \leq 0,72$ даний параметр дещо зменшується. Враховуючи це та поведінку елемента C_{dl} , який за умови $0,04 \leq x \leq 0,19$ зменшується, а потім залишається незмінним при $0,19 < x \leq 0,675$, можна зробити наступний висновок. Формування та подальший ріст ПТШ призводить до зменшення поверхні, доступної йонам літію, які формують ПЕШ, за рахунок чого його ємність зменшується. Незмінність параметра C_{dl} свідчить про повне закриття поверхні електродного матеріалу ПТШ, який не заважає транспорту йонів літію через межу розділу ПТШ / електрод. Кінцева стадія процесу впровадження ($0,72 < x \leq 0,90$) характеризується різким зростанням опору перенесення заряду та зменшенням ємності C_{dl} внаслідок необоротних хімічних процесів на поверхні електроду.

У всьому діапазоні значень x параметр CPE_2 , який при $0,04 \leq x \leq 0,765$ являє собою неоднорідно розподілену адсорбційну ємність (згідно табл. 5.1 значення елемента CPE_{2p} становить $0,93 \div 0,81$), а за умови $0,765 \leq x \leq 0,90$ зазнає тенденції до переходу в дифузійний опір ($CPE_{2p} = 0,78 \div 0,56$), лінійно зменшується. Основним фактором, який чинить найбільший вплив на вказану поведінку параметра CPE_2 , є питома поверхня матеріалу, яка, згідно описаного вище, зменшується за рахунок появи ПТШ.

Таким чином, не зважаючи на значну питому поверхню і розвинену пористу структуру, мезопористий кремнезем SBA-16 як електродний

матеріал не виявив задовільної енергоспроможності щодо накопичення електричного заряду. Для реалізації електрохімічного процесу матеріалові електроду необхідно забезпечити високу електронну провідність. Оскільки діоксид кремнію є діелектриком [353], то при виготовленні електродів на його основі використовують струмопровідну добавку – ацетиленову сажу. Проте таким способом не можливо забезпечити хорошу електропровідність всій поверхні частинок. Електронам забезпечується вільний доступ тільки до незначної частини поверхні тих частинок, які контактують із сажею. Можна стверджувати, що значна частина поверхні електродного матеріалу в об'ємі пор не бере участі у струмоутворенні.

5.2. Вплив лазерного опромінення на енергоємні параметри літєвих джерел струму на основі композиту $\text{SiO}_2\text{-C}$, отриманого золь-гель методом

Одним із способів розв'язання даної проблемної ситуації є синтез композиційних структур із вуглецем, який локалізується або всередині агрегатованого комплексу (гомогенний розподіл вуглецю), або інкапсулюється в структуру наночастинки (C-доповане поверхнєве входження). На противагу традиційним методам виготовлення електродів, в яких струмопровідна добавка міститься між агрегатованими кластерами (рис. 5.6, а), запропонований метод дає можливість зменшити опір передачі заряду від частинки до частинки (рис. 5.6, б), а також змінювати властивості наночастинки (рис. 5.6, в).

Значно кращі показники щодо густини і ступеня гомогенності композиту $\text{SiO}_2\text{-C}$ досягаються при використанні карбоаеросилогелю (КАГ) та карбосилікагелю (КСГ), одержаних “золь-гель” технологією [358, 359].

Карбоаеросилогелі КАГ-15 і КАГ-20 та карбосилікагелі КСГ-15 і КСГ-30 є дрібнозернистими пористими матеріалами, сформованими із нанорозмірних частинок рентгеноаморфного SiO_2 та струмопровідної сажі

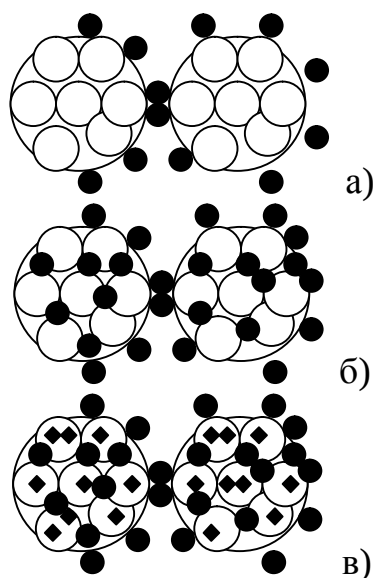


Рис. 5.6. Схематичне зображення неомогенного (а), гомогенного (б) і гомогенного розподілу вуглецю з його інкапсуляцією в частинки SiO_2 (в).

(числа у назві зразка вказують на відсотковий вміст сажі). Карбоаеросилогелі отримували шляхом диспергування пірогенного кремнезему марки А-300 (ДСТ 14922-77) та ацетиленової сажі в дистильованій воді з допомогою ультразвуку впродовж 8 год. Отриману рідку суспензію із 20 мас.% вмістом частинок витримували 72 год при 20°C для утворення твердої гелевидної маси, яку потім заморожували за температури -22°C . Під час заморожування за рахунок води, що постачалася із міжчастинкового об'єму гелю, формувалися мікрокристали льоду. Формування мікрокристалів льоду зумовлювало інтенсивне концентрування наночастинок гелю. Після розморожування гель висушували за температури 140°C впродовж 6 год. Великі куски карбоаеросилогелю під час висушування самовільно розсипалися на дрібні зерна розміром $100 \div 150$ мкм.

Для отримання карбосилікагелю як прекурсор використовували тетрахлорид кремнію (SiCl_4), в який замішували ацетиленову сажу. В отриману рідку суспензію при неперервному перемішуванні невеликими порціями вливали концентровану хлоридну кислоту. Використання хлоридної кислоти як гідролізуючого агента сповільнює реакцію утворення $\text{Si}(\text{OH})_4$. Солянокислотний гідроліз, порівняно з водним, був не

екзотермічний, а ендотермічний, і супроводжувався зменшенням температури реакційного середовища з $+20^{\circ}\text{C}$ на початку процесу до -15°C при його завершенні. Після 30 хв поліконденсація $\text{Si}(\text{OH})_4$ у присутності сажі зумовлювала утворення порошкоподібного карбосилікагелю. Отриманий продукт відмивався дистильованою водою від адсорбованого HCl до $\text{pH} = 5,5-6,5$ і сушився за температури 140°C впродовж 6 год.

Вміст домішок в зразках КАГ і КСГ не перевищував 0,1 мас.% і становив для Fe_2O_3 , TiO_2 і Al_2O_3 відповідно менше 0,003, 0,02 і 0,05 мас. %.

Фізико-хімічні характеристики даних матеріалів подано в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Фізико-хімічні характеристики карбоаеросилогелю та карбосилікагелю

Матеріал	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Середній розмір первинних частинок, нм		Масова частка вологи, %	Насипна густина, $\text{г}/\text{дм}^3$
		SiO_2^*	Сажа**		
КАГ-15	215	9,4	36	0,6	382
КАГ-20	196	9,4	36	0,4	400
КСГ-15	257	3,3	36	0,4	420
КСГ-30	236	3,3	36	0,4	330

* $S_n = 288 \text{ м}^2/\text{г}$ для аеросилу А-300;

** $S_n = 88 \text{ м}^2/\text{г}$ для сажі.

За даними гальваностатичних досліджень (табл. 5.3) [358], проведених за тієї ж густини струму, що і для мезопористого кремнезему SBA-16 ($25 \text{ мкА}/\text{см}^2$), сформовані на основі композитів SiO_2 -С ЛДС демонструють значно вищі показники питомої ємності та енергії за рахунок покращеного електричного контакту між частинками кремнезему і зменшення ступеня агрегатованості частинок.

Таблиця 5.3

Розрядні характеристики ЛДС на основі матеріалів КАГ і КСГ

Матеріал	C_n , $\text{мА} \cdot \text{год}/\text{г}$	E_n , $\text{Вт} \cdot \text{год}/\text{кг}$
КАГ-15	650	1400
КАГ-20	1000	2150
КСГ-15	625	1300
КСГ-30	950	2000

Також з'ясовано [359, 360], що основну роль при впровадженні йонів літію в композиційні матеріали $\text{SiO}_2\text{-C}$ відіграє міжчастинковий простір дослідних зразків із розвиненою поверхнею. За даними імпедансної спектроскопії безпосереднє входження “гостьового” компоненту в об’єм частинок є незначним.

Наносистеми на основі пористих матеріалів знаходяться в сильно нерівноважному стані. Тому, застосовуючи зовнішній вплив, наприклад, у вигляді короткочасного імпульсу енергії, їх можна перевести в інший енергетичний і зарядовий стани. Враховуючи те, що параметри лазерного імпульсу можна регулювати, тому вказаний перехід можна здійснювати цілеспрямовано [361, 362]. Тому з метою підвищення енергетичних параметрів ЛДС проводилось лазерне опромінення електродних матеріалів на основі композитів $\text{SiO}_2\text{-C}$ [363].

Лазерне опромінення карбоаеросилогелів та карбосилікагелів проводилося з використанням лазера на ітрій-алюмінієвому гранаті, що працював в режимі модульованої добротності (густина енергії становила $E = 0,015 \text{ Дж/см}^2$, час опромінення $t_{\text{опр}} - 1, 2, 3 \text{ і } 5 \text{ хв}$, тривалість імпульсу $t_i = 10 \text{ нс}$, частота слідування імпульсів $f = 36 \text{ Гц}$). Під час опромінювання здійснювалося перемішування матеріалу в прозорій для лазерного випромінювання капсулі з використанням звукового генератора (робоча частота становила 30 Гц).

Аналіз результатів гальваностатичних досліджень, проведених за густини струму 25 мкА/см^2 , показав, що опромінення матеріалу КАГ-15 впродовж 2 хв призводить до збільшення питомої ємності на 15% та питомої енергії на 10% у порівнянні з вихідним матеріалом (табл. 5.4). Проте при тривалості лазерної обробки впродовж $1 \text{ і } 3 \text{ хв}$ спостерігається відповідно $54 \text{ і } 43 \%$ зменшення вказаних параметрів.

Лазерне опромінення решти зразків, як правило, зумовлює зменшення питомих енергетичних параметрів ЛДС, сформованих на їх основі. Зокрема, обробка матеріалу КСГ-15 впродовж $1, 2 \text{ і } 3 \text{ хв}$ спричиняє зменшення

питомої ємності відповідно на 58, 30 і 66 %, а питомої енергії – на 60, 22 і 88 %.

Таблиця 5.4

Розрядні параметри ЛДС на основі лазерно опромінених
композитів SiO₂-C

Матеріал	t_{opr} , хв	S_n , м ² /г	C_n , мА·год/г	E_n , Вт·год/кг
КАГ-15	1	203	287	660
	2	185	748	1540
	3	172	366	805
КАГ-20	2	179	876	1930
	5	149	476	1040
КСГ-15	1	236	260	525
	2	211	440	1010
	3	192	210	460
КСГ-30	2	230	910	2000
	5	186	650	1560

Вплив опромінення зразка КАГ-20 впродовж 2 хв на питому ємність та енергію ЛДС менш суттєвий – відповідно 12 і 10 % зменшення даних величин. Проте, при 5 хв дії лазера спостерігається 60 і 58 % втрата ємності та енергії відповідно.

Найменш помітні зміни в плані зменшення розрядних параметрів спостерігається для ЛДС на основі зразка КСГ-30. При опроміненні впродовж 2 хв значення питомої ємності та енергії майже не змінюється, а при 5 хв обробці зменшується на 32 і 22 % відповідно. Найбільш імовірно, така поведінка обумовлена найбільшим відсотковим вмістом струмопровідної добавки у даному зразку, яка поглинає значну частину енергії лазерного опромінення і виступає захисним “екраном” для частинок SiO₂, запобігаючи змінам їх кристалічної структури та морфології внаслідок лазерного опромінення.

Однією із можливих причин спаду енергоємних параметрів ЛДС є зменшення питомої поверхні досліджуваних композитів при збільшенні тривалості опромінення (табл. 5.4). Проте, вважаючи, що подібної

закономірності між часом опромінення (або величиною питомої поверхні) і розрядними параметрами не спостерігається, вплив інших факторів також не можна виключати із розгляду.

Таким чином, при обраних параметрах опромінення (тривалості імпульсу, енергії в імпульсі та частоті слідування імпульсів) найбільш оптимальним режимом лазерної модифікації композитів $\text{SiO}_2\text{-C}$ є її проведення впродовж 2 хв.

Для з'ясування впливу лазерного опромінення на кінетику процесу електрохімічного впровадження йонів літію в композит $\text{SiO}_2\text{-C}$, методом імпедансної спектроскопії було досліджено ЛДС, сформовані на основі зразка КАГ-15, опромінені впродовж 1, 2 і 3 хв [364, 365].

Із діаграм Найквіста (рис.5.7), отриманих для матеріалу КАГ-15 ($t_{\text{опр}} = 1$ хв), прослідковується загальна тенденція до збільшення дійсної Z' і уявної Z'' складових імпедансу при збільшенні ступеня впровадження x .

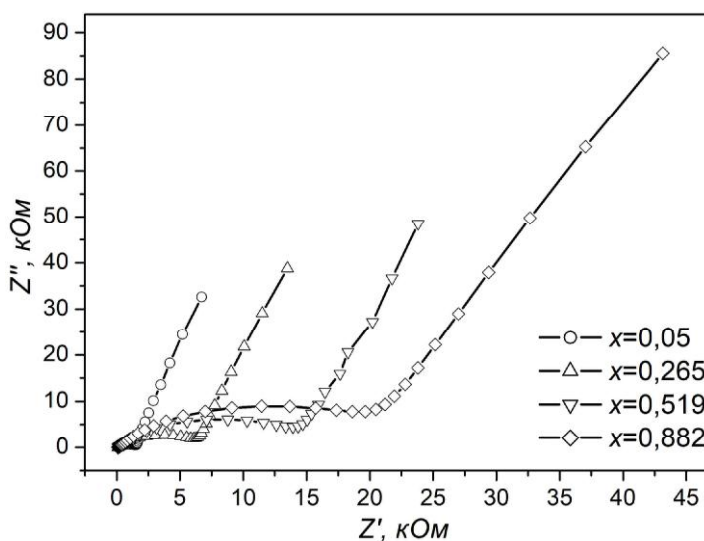


Рис. 5.7. Діаграми Найквіста лазерно опроміненого композиту КАГ-15 ($t_{\text{опр}} = 1$ хв).

Подані криві мають вигляд асиметричного півкола в діапазоні середніх частот та прямолінійну ділянку спектру в області діапазоні частот, яка, залежно від значення x , нахилена до дійсної осі під різним кутом. Для інтерпретації отриманих результатів проводився підбір ЕЕС, які б задовільно описували поведінку досліджуваної системи у всьому діапазоні частот. На

початковій стадії впровадження ($0,05 < x < 0,215$) для моделювання процесів запропоновано еквівалентну схему, зображену на рис. 5.8.

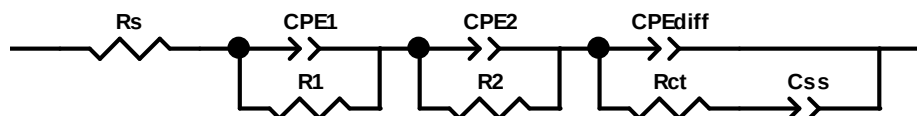


Рис. 5.8. ЕЕС, яка моделює процес впровадження йонів літію в композит КАГ-15 ($t_{onp} = 1$ хв) при $0,05 < x < 0,215$.

У даній схемі параметр R_s відображає опір електроліту, підвідних контактів і провідників. Згідно даних моделювання першу ланку $CPE_1 \parallel R_1$ схеми можна пов'язати із процесами дифузії через межу розділу електроліт-тверде тіло. Високочастотна дуга співставляється із утрудненим масопереносом в ПТШ з літій-катіонною провідністю. Друга ланка $CPE_2 \parallel R_2$, яка являє собою дугу в середньочастотному діапазоні, виникає внаслідок утрудненого переносу заряду через границю електрод / електроліт. Остання ланка схеми ототожнюється із сповільненою дифузією впроваджених частинок в об'єм катодного матеріалу CPE_{diff} , опором перенесення заряду R_{ct} та накопиченням неоднорідно розподіленої ємності C_{ss} в композиційному матеріалі.

Числові значення параметрів структурних компонент еквівалентної схеми для діапазону $0,05 < x < 0,215$ представлені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

Значення структурних компонент схеми для $0,05 \leq x \leq 0,215$

x	R_s	R_1	CPE_{1T}	CPE_{1P}	R_2	CPE_{2T}	CPE_{2P}	CPE_{diffT}	CPE_{diffP}	R_{ct}	C_{ssT}	C_{ssP}
0,05	22,3	24,4	17,3	0,65	331	61,8	0,97	15,7	0,71	0,32	112,7	0,95
0,10	22,8	38,4	15,4	0,64	724	54,5	0,96	11,8	0,72	0,68	116,4	0,93
0,164	22,6	39,9	9,6	0,70	785	50,9	0,97	10,7	0,69	0,93	105,5	0,93
0,215	22,7	110,7	4,7	0,54	970	47,3	0,95	12,9	0,7	0,91	90,9	0,93

Одиниці вимірювання: R_s, R_1, R_2 – Ом·см²; CPE_{1T}, CPE_{diffT} – мкОм·см²/с^{1/2}; R_{ct} – кОм·см²; CPE_{2T}, C_{ssT} – мкФ/см²

За даними табл. 5.5, у зазначеному діапазоні значень x параметр R_s залишається незмінним. Опір R_1 , який відповідає опору ПТШ, зростає, що свідчить про збільшення його товщини, а величина CPE_{1-T} зменшується. Можна припускати, що формування ПТШ відбувається поступово на

поверхні катодного матеріалу, залишаючи не закриті ним ділянки композиційного матеріалу. При $x = 0,215$ вся поверхня композиту покривається ПТШ, що призводить до різкого збільшення як активного, так і дифузійного опорів проникненню йонів літію. Аналогічна поведінка стосовно зростання опорів спостерігається і для параметрів схеми R_2 і R_s . Неоднорідно розподілена ємність C_{ss} має тенденцію до спаду за рахунок зменшення питомої поверхні композиту внаслідок формування ПТШ.

При $x > 0,215$ не вдалося провести однозначного розділення межі розділу електроліт-ПТШ та ПТШ-композит. Тому було запропоновано ЕЕС (рис. 5.9), в якій ці дві межі розділу об'єднані в одну ланку $CPE_1 \parallel R_1$. Крім того, елемент постійної фази дифузійного типу CPE_{diff} замінюється елементом ємнісного типу C_{dl} , який характеризує неоднорідно розподілену ємність ПЕШ. Елемент C_{ss} при досягненні значень $x \sim 0,921$ має тенденцію до переходу до дифузійного типу (табл. 5.6).

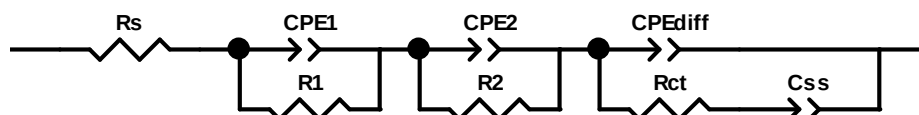


Рис. 5.9. ЕЕС, яка моделює процес впровадження йонів літію в композит КАГ-15 ($t_{onp} = 1$ хв) при $0,265 \leq x \leq 0,991$.

Із даних табл. 5.6 слідує, що опір електроліту помітним чином не змінюється в ході другого етапу процесу впровадження, що свідчить про рівноважний стан системи катод / електроліт / анод. Величина опору R_1 монотонно зростає до значення $x = 0,571$, після чого спостерігається різке його зменшення. Можна припустити, що до вказаного значення x товщина ПТШ збільшується, що призводить до збільшення опору. Різке зменшення опору може бути пов'язане, ймовірно, з появою додаткової фази, яка виникає в катодній системі. Згідно [290] можна припускати, що такою фазою є LiF , яка буде впливати на імпедансний відгук системи за рахунок закриття пор у матеріалі і, як наслідок, зменшення його питомої поверхні. Величина опору

перенесення заряду R_{ct} змінюється до значення $x = 0,571$ аналогічно опору R_1 , після чого спостерігається його немонотонна зміна.

Таблиця 5.6

Значення структурних компонент схеми для $0,265 \leq x \leq 0,991$

x	R_s	R_1	CPE_{1T}	CPE_{1P}	CPE_{dlT}	CPE_{dlP}	R_{ct}	C_{ssT}	C_{ssP}
0,265	22,1	269,5	23,4	0,55	34,5	0,90	1,68	1,13	0,89
0,320	22,5	385,0	19,5	0,57	32,4	0,90	2,25	1,05	0,89
0,370	22,8	491,4	16,8	0,58	30,9	0,91	2,59	0,98	0,89
0,420	23,3	617,4	14,6	0,58	29,8	0,91	3,19	0,84	0,89
0,469	23,6	665,8	12,9	0,59	28,0	0,91	3,52	0,80	0,88
0,519	23,5	702,9	12,7	0,59	26,9	0,90	3,79	0,76	0,87
0,571	23,9	757,6	12,9	0,58	26,2	0,90	4,43	0,69	0,88
0,622	23,2	610,0	13,2	0,58	25,5	0,90	4,12	0,62	0,87
0,672	22,9	528,0	13,5	0,58	24,7	0,89	4,26	0,55	0,87
0,721	22,0	208,2	13,5	0,59	22,2	0,87	4,02	0,51	0,86
0,771	23,4	201,6	13,2	0,59	20,7	0,86	5,92	0,40	0,85
0,822	23,0	196,6	10,2	0,61	20,4	0,86	5,34	0,36	0,84
0,871	22,5	201,3	4,7	0,63	19,3	0,87	4,43	0,29	0,80
0,921	22,2	237,3	4,4	0,66	18,5	0,87	4,16	0,22	0,76
0,971	22,5	241,0	4,1	0,69	17,1	0,84	5,07	0,15	0,71
0,991	22,8	254,1	3,0	0,72	16,7	0,80	6,60	0,11	0,71

Одиниці вимірювання: R_s, R_1 – Ом·см²; CPE_{1T} – мкОм·см²/с^{1/2}; R_{ct} – кОм·см²; CPE_{dlT} – мкФ/см²; C_{ssT} – мФ/см²

Поведінка елемента CPE_1-T аналогічна, як і для початкових стадій впровадження – монотонне зменшення дифузійного опору за рахунок формування ПТШ до $x = 0,571$. Після цього відбувається незначне його збільшення до $x = 0,771$, що може вказувати опосередковано на появу нової фази в катодному матеріалі. На кінцевій стадії впровадження його величина зменшується, а сам елемент, будучи елементом дифузійного типу (при $x = 0,265$ $CPE_1-P = 0,55$), переходить в елемент постійної фази ємнісного типу (при $x = 0,971$ $CPE_1-P = 0,69$).

Поведінка елементів ЕЕС, які характеризують структурні параметри катодного матеріалу – $CPE_{dl}-T$ і $C_{ss}-T$, є подібною (табл. 5.6). При збільшенні ступеня впровадження в усьому діапазоні значень x ці параметри монотонно спадають. Оскільки обидва параметри являють собою елементи ємнісного типу, то стає зрозумілою їх квазілінійна залежність від x . Формування ПЕШ та додаткових фаз типу LiF зумовлює поступове зменшення вільної питомої

поверхні, внаслідок чого ємність як ПЕШ, так і геометрична ємність катодного матеріалу зменшується.

Для нанокompозиту КАГ-15, опроміненого впродовж 2 хв, імпедансні залежності (рис. 5.10) помітним чином не відрізняються від діаграм Найквіста, отриманих для попереднього зразка. Проте ЕЕС, яка задовільно описує поведінку досліджуваної електрохімічної системи, на початковій стадії впровадження йонів літію не містить двох $CPE \parallel R$ -ланок, а у всьому діапазоні значень x описується схемою, поданою на рис. 5.10.

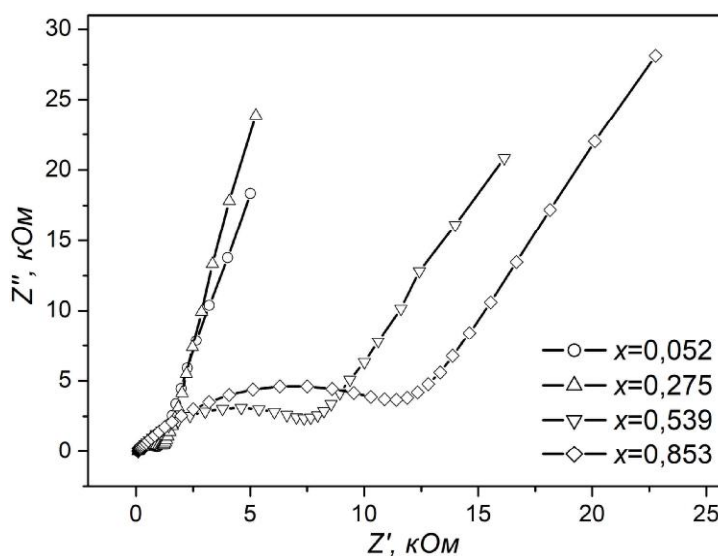


Рис. 5.10. Діаграми Найквіста лазерно опроміненого композиту КАГ-15 ($t_{опр} = 2$ хв).

Як слідує з результатів моделювання (табл. 5.7) між обома зразками не спостерігається принципової відмінності у поведінці структурних елементів ЕЕС при зростанні значення x .

Основна відмінність спостерігається у значеннях величини опору перенесення заряду R_{ct} для опроміненого впродовж 2 хв матеріалу, який майже в 2 рази менший від цього значення для КАГ-15 ($t_{опр} = 1$ хв). Таку поведінку можна пояснити тривалішою дією лазерного опромінення, в результаті чого відбувається “спікання” частинок нанокompозиту між собою, інтенсивніше вигорання домішок, що призводить до формування структури, сприятливої до впровадження йонів літію.

Таблиця 5.7

Значення структурних компонент схеми для $0,052 \leq x \leq 0,957$

x	R_s	R_1	CPE_{1T}	CPE_{1P}	CPE_{dlT}	CPE_{dlP}	R_{ct}	C_{ssT}	C_{ssP}
0,052	27,7	167	129,9	0,51	53,9	0,95	0,32	1,29	0,89
0,104	28,5	128	89,0	0,53	48,5	0,92	0,74	1,43	0,78
0,149	28,0	184	63,1	0,54	45,8	0,91	0,91	1,37	0,79
0,223	28,2	265	44,5	0,57	43,1	0,92	1,00	1,32	0,78
0,275	27,9	316	30,8	0,59	41,8	0,94	0,88	1,32	0,79
0,338	28,9	367	26,7	0,61	40,4	0,91	1,36	1,21	0,76
0,446	29,7	501	19,3	0,63	37,2	0,90	1,91	1,08	0,77
0,487	30,2	588	16,7	0,64	36,1	0,89	2,17	1,02	0,77
0,539	30,3	688	14,5	0,65	34,2	0,90	2,23	0,97	0,76
0,594	30,7	732	13,7	0,65	33,2	0,91	2,54	0,92	0,75
0,647	30,0	715	13,4	0,65	32,6	0,91	2,34	0,89	0,75
0,698	29,8	685	13,0	0,65	31,5	0,90	2,39	0,86	0,75
0,749	28,2	518	11,9	0,65	28,3	0,87	2,61	0,81	0,76
0,801	30,0	490	10,4	0,66	26,4	0,87	3,87	0,73	0,76
0,853	29,0	469	11,1	0,65	25,9	0,85	3,60	0,73	0,77
0,905	27,8	419	12,6	0,63	26,7	0,84	2,77	0,73	0,76
0,957	27,5	360	14,5	0,63	26,7	0,83	2,82	0,73	0,76

Одиниці вимірювання: $R_s, R_1, - \text{Ом} \cdot \text{см}^2$; $CPE_{1T} - \text{мкОм} \cdot \text{см}^2 / \text{с}^{1/2}$; $R_{ct} - \text{кОм} \cdot \text{см}^2$;
 $CPE_{dlT} - \text{мкФ} / \text{см}^2$; $C_{ssT} - \text{мФ} / \text{см}^2$

Залежність параметрів ЕЕС від x , які характеризують накопичення йонів літію за рахунок ємності ПЕШ і геометричної ємності композиту, є спадною; така поведінка пояснюється аналогічно як і для попереднього зразка.

Значні відмінності спостерігаються при дослідженні кінетики впровадження йонів літію в композит КАГ-15, опромінений впродовж 3 хв. Годографи імпедансу для цього зразка подані на рис. 5.11.

Концентраційний інтервал впровадження йонів літію в даному випадку можна розділити на три:

– перша стадія – $0 < x < 0,102$. Цій стадії відповідає ЕЕС, подана на рис. 5.12, а;

– друга стадія – $0,102 \leq x < 0,745$ (ЕЕС подана на рис. 5.12, б);

– третя стадія – $0,745 \leq x \leq 0,950$ (ЕЕС подана на рис. 5.12, в).

Ймовірно, опромінення матеріалу впродовж 3 хв приводить до часткового оплавлення частинок композиту, зменшення його питомої поверхні,

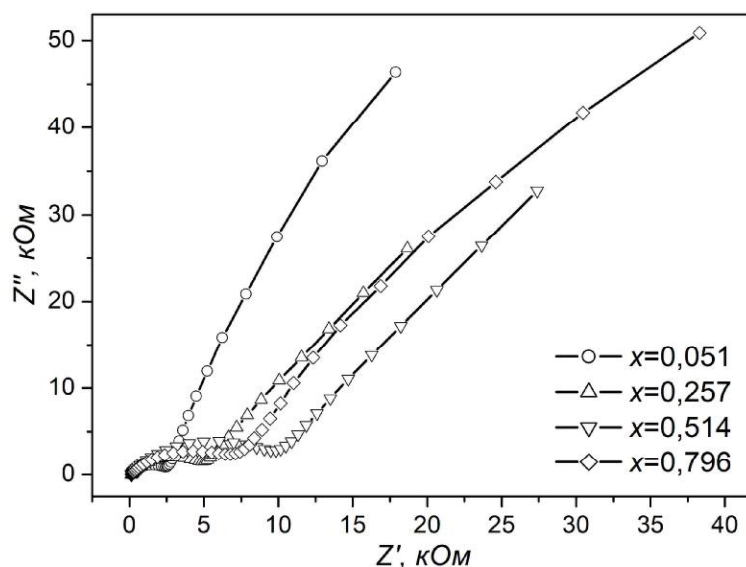


Рис. 5.11. Діаграми Найквіста лазерно опроміненого композиту КАГ-15 ($t_{omp} = 3$ хв).

внаслідок чого створюється бар'єр для проникнення йонів літію в структуру матеріалу, за що відповідає $CPE3 \parallel R3$ -ланка на ЕЕС (рис. 5.12, а). При збільшенні ступеня впровадження послідовно опору перенесення заряду R_{ct} підключається елемент Варбурга W_o , який описує дифузійний опір, що створюється проникненню йонів літію в матеріал-“господар” (рис. 5.12, б).

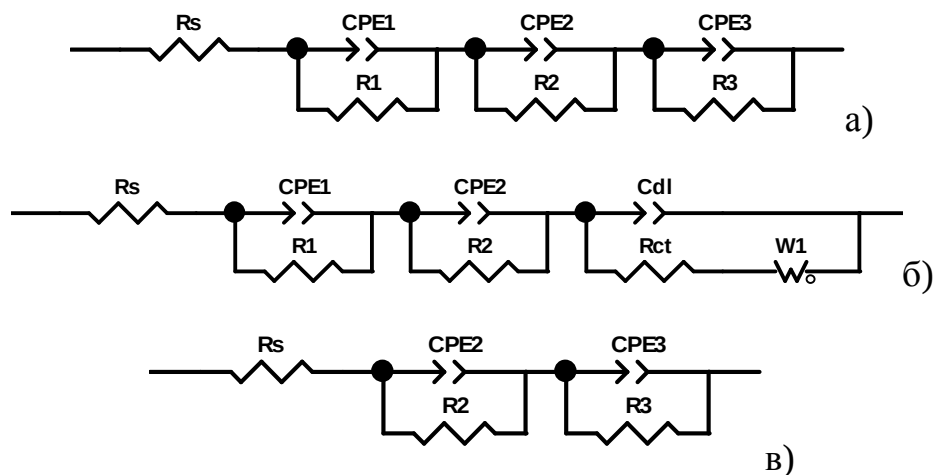


Рис. 5.12. ЕЕС, які моделюють процес впровадження йонів літію в композит КАГ-15 ($t_{omp} = 3$ хв):
а) $0 < x < 0,102$; б) $0,102 \leq x < 0,745$; в) $0,745 \leq x \leq 0,950$.

На кінцевій стадії впровадження, ймовірно, відбувається завершення формування фази LiF, зникають відмінності у межах розділу поверхонь та

спостерігається блокування подальшому входженню літію в катодний матеріал (рис. 5.12, в). Значення структурних елементів ЕЕС для даного зразка подані в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Значення структурних компонент схеми для композиту КАГ-15 ($t_{onp} = 3$ хв)

x	R_s	R_1	CPE_{1T}	CPE_{1P}	R_2	CPE_{2T}	CPE_{2P}	R_3	CPE_{3T}	CPE_{3P}
0,051	26,1	0,08	70,7	0,48	0,48	42,0	0,90	0,082	1,00	0,88

x	R_s	R_1	CPE_{1T}	R_2	CPE_{2T}	C_{dlT}	R_{ct}	W_R
0,102	27,2	0,18	17,4	0,74	39,2	1,13	0,020	5,6
0,154	26,8	0,31	8,8	1,02	35,0	1,11	0,028	9,0
0,205	27,2	0,35	6,1	0,99	36,0	1,09	0,035	10,2
0,257	27,2	0,27	6,0	0,80	36,1	1,09	0,040	11,0
0,308	27,9	0,36	4,8	1,06	33,6	1,04	0,049	10,4
0,360	28,1	0,41	4,3	1,19	32,4	0,99	0,055	11,4
0,411	29,0	0,49	3,7	1,25	32,6	0,96	0,063	12,5
0,462	29,0	0,63	2,9	1,29	32,7	0,90	0,056	14,5
0,514	29,0	0,82	2,5	1,29	33,2	0,85	0,056	11,8
0,565	29,3	0,99	2,2	1,33	33,6	0,79	0,041	8,1

елемент CPE_{1T} є елементом дифузійного типу: $0,59 \leq CPE_{1P} \leq 0,74$;

елемент CPE_{2T} є елементом ємнісного типу: $0,91 \leq CPE_{2P} \leq 0,92$;

елемент CPE_{dlT} є елементом ємнісного типу: $0,76 \leq CPE_{1P} \leq 0,80$.

x	R_s	R_2	CPE_{2T}	CPE_{2P}	R_3	CPE_{3T}	CPE_{3P}
0,745	28,1	1,46	28,7	0,74	0,045	0,70	0,80
0,796	29,7	1,67	28,3	0,73	0,051	0,61	0,81
0,848	28,8	1,32	31,5	0,72	0,056	0,57	0,80
0,899	27,7	1,08	35,6	0,70	0,063	0,53	0,79
0,950	27,5	0,71	47,1	0,67	0,078	0,48	0,76

Одиниці вимірювання: R_s – Ом·см²; R_1 , R_2 , R_{cb} – кОм·см²; CPE_{1T} – мкОм·см²/с^{1/2}; CPE_{2T} – мкФ/см²; C_{dlT} – мФ/см²; R_3 , R_{ct} – МОм·см²; CPE_{3T} – мФ/см²; W_R – кОм·см²/с^{1/2}.

Таким чином, співставляючи результати імпедансних досліджень, можна зробити висновок, що для досліджуваних матеріалів процес впровадження йонів літію носить стадійний характер. На початковій стадії відбувається формування ПТШ на поверхні композиту SiO₂-C, що призводить до співіснування відкритої до йонів літію поверхні композиту та взаємодії йонів літію з ПТШ, що зумовлює повну пасивацію матеріалу. Середня стадія характеризується появою нової фази впровадження типу LiF та її локалізацією на межі розділу ПТШ / композит. При збільшенні ступеня впровадження її кількість зростає, що призводить до виникнення

потенціального бар'єру щодо проникнення йонів літію в сформований інтеркалянт та, в кінцевому, до повного розряду електрохімічного елемента.

5.3. Структура, морфологія та електропровідні властивості композиційного матеріалу SiO₂-C

Враховуючи результати досліджень структури, морфології та електропровідних властивостей ПВМ, отриманих із моно(ди)сахаридів, було запропоновано спосіб формування структури композиційного матеріалу SiO₂-C, який полягав у нашаруванні вуглецевих компонент у вигляді пластівчастих графенових листків розміром $0,4 \times 5,0$ нм на поверхню наночастинок кремнезему [366].

Для одержання композиту використовували пірогенний кремнезем марки ПК-300 із розміром первинних частинок ~ 9 нм. Для отримання вуглецевої компоненти у складі композиційного матеріалу використовували термолітичний розклад D-лактози C₁₂H₂₂O₁₁·H₂O. Спочатку лактоза розчинялася в дистильованій воді, після чого в отриманий розчин заміщували дисперсний кремнезем. Масове співвідношення між водою і кремнеземом у суспензії становило 5,7:1. Щоб зруйнувати агрегатовані частинки кремнезему, суспензію опромінювали ультразвуком із частотою $20 \div 24$ кГц і густиною звукової енергії 50 Вт/дм³ впродовж 15-20 хв. Після видалення води шляхом упарювання отриману суміш прожарювали впродовж 0,5 год за температури карамелізації дисахариду 220°C. Дана процедура забезпечувала хімічне прищеплення молекул лактози до гідроксильних груп поверхні кремнезему. Формування матеріалу кремнезем-вуглець проводилося за температури 350°C. У результаті термолітичного розкладу лактози відносний вихід вуглецю становив 40 %. Щоб збільшити об'єм пор і забезпечити структурне впорядкування вуглецевої компоненти, композиційний матеріал прожарювали впродовж 0,5 год в герметичному керамічному контейнері за температури 900°C. Таким способом було отримано три зразки, масове

співвідношення фаз кремнезем : вуглець в яких становило 85:15, 80:20 та 75:25 відповідно. У відповідності до цього зразки були позначені як SiO₂-C15, SiO₂-C20 та SiO₂-C25, де число позначає відсотковий вміст вуглецю у композиційному матеріалі.

Дифрактограму композиційного матеріалу записували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в Cu K α -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). МКХР-спектри досліджуваними зразками також записували на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-K α -випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF. Електропровідні параметри визначали у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц, використовуючи амплітудно-частотний аналізатор Autolab/FRA-2.

Оскільки пірогенний кремнезем є аморфним матеріалом, тому при взаємодії його частинок з монохроматичним X-променем на дифрактограмі реєструється тільки дифузне розсіювання, яке для композиційного матеріалу знаходиться в діапазоні $2\theta = 8 \div 15^\circ$ (рис. 5.13). Інтенсивний рефлекс із максимумом при $2\theta = 22,5^\circ$ і слабкий – при $2\theta = 43,0^\circ$ характерні для вуглецевої фази. Розмита форма рефлексів свідчить про малий розмір областей когерентного розсіювання та їх орієнтаційний безпорядок.

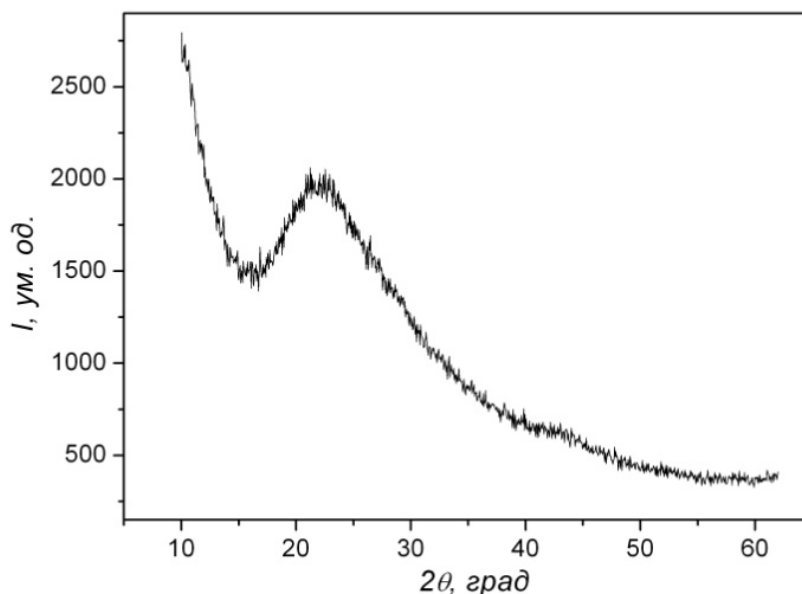


Рис. 5.13. Типова X-променева дифрактограма композиту SiO₂-C.

Ототожнюючи атомну будову кристалітів із будовою гексагонального графіту (просторова група симетрії $P6_3/mmc$), вказаним рефлексам можна поставити у відповідність кристалографічні індекси (200) і (100). Значення міжплощинних відстаней вуглецевої фази, розраховані за цими індексами, відповідно рівні 0,42 нм і 0,19 нм. Для гексагонального графіту міжплощинні відстані з даними індексами становлять відповідно 0,338 нм та 0,202 нм. На підставі результатів досліджень можна стверджувати, що нанокристаліти вуглецевої фази характеризуються турбостратною структурою, в якій графенові листки дещо зміщені і розвернуті один відносно одного по осі, перпендикулярній площинам.

Для отримання інформації щодо структури і фрактальної будови композиційного матеріалу було використано МКХР-метод.

На залежності $I = f(s)$ (рис. 5.14, а) для зразка SiO_2 -C15 при $s > 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ спостерігається лінійна ділянка з кутовим коефіцієнтом нахилу $n = 4,10$, що свідчить про виконання закону Порода і вказує на формування гладкої міжфазної поверхні.

Для зразка SiO_2 -C20 також реєструється монотонний спад інтенсивності розсіювання у всьому кутовому діапазоні (рис. 5.14, б). За умови $s > 0,045 \text{ \AA}^{-1}$ на залежності можна виявити лінійну ділянку з кутовим коефіцієнтом нахилу $n = 4,70$, яка не відповідає закономірності Порода (асимптота $I(s) \sim s^{-4}$ при $s \rightarrow \infty$). При виконанні нерівності $4 < n < 6$ даний результат свідчить про дифузний (розмитий) стан мікрооб'ємів пористого матеріалу, тобто вказує на формування тонкого перехідного шару між фазами.

На кривій інтенсивності розсіювання зразка SiO_2 -C25 (рис. 5.14, в) в діапазоні $0,04 < s < 0,12 \text{ \AA}^{-1}$ спостерігається лінійна ділянка з нахилом $n = 4,20$, що є близьким до значення $n = 4,0$, характерного для закону Порода.

На відміну від попередніх зразків, на кривій виділяється нелінійна ділянка при $s > 0,12 \text{ \AA}^{-1}$, що вказує на розсіювання мікропорами, радіус яких $r_g \gg 1,65 \text{ нм}$, а об'ємна частка не перевищує 2,5 %.

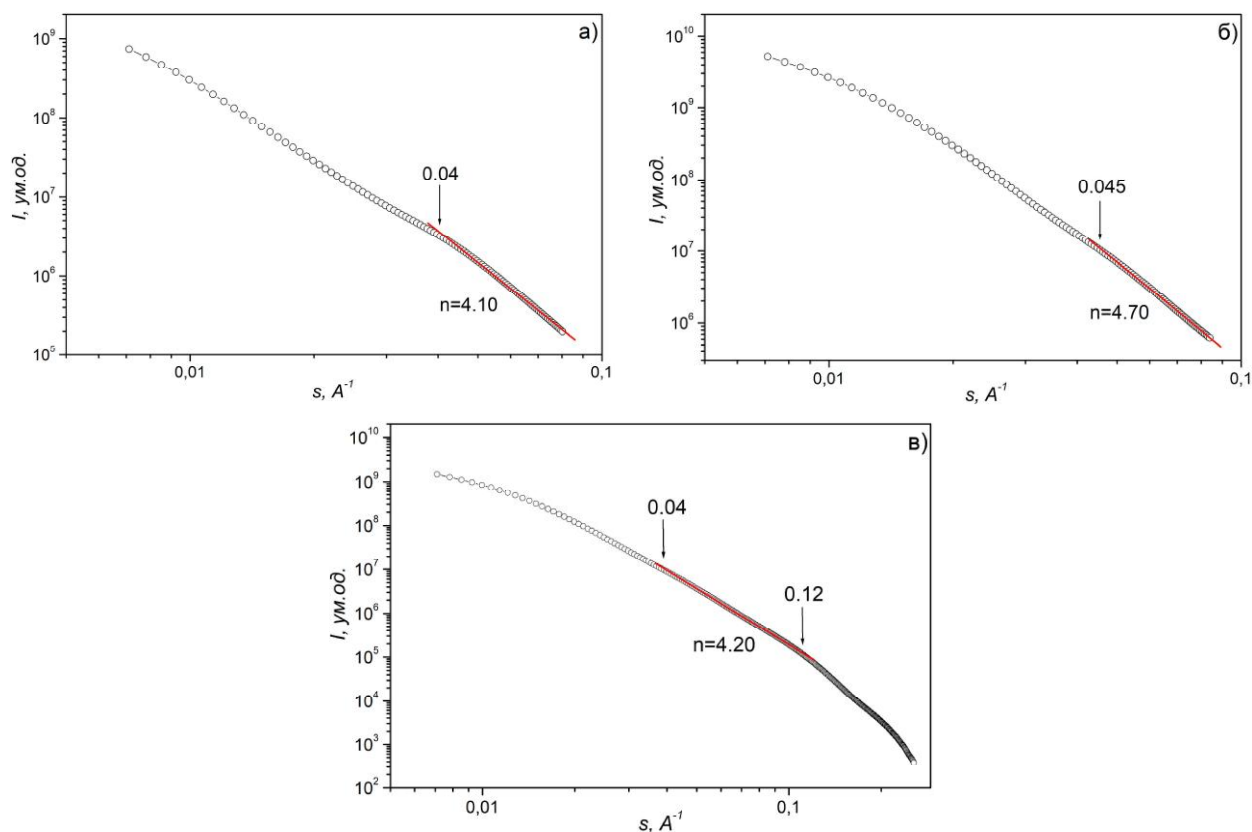


Рис. 5.14. Криві інтенсивності розсіювання композитів $\text{SiO}_2\text{-C15}$ (а), $\text{SiO}_2\text{-C20}$ (б) і $\text{SiO}_2\text{-C25}$ (в).

Аналіз функції розподілу пор (рис. 5.15), розрахованої в наближенні полідисперсних сфер, вказує на домінування у композитах мезопористої структури. Характерно, що збільшення відсоткового вмісту вуглецевої компоненти у композиті зумовлює збільшення частки мікропор у структурі матеріалу.

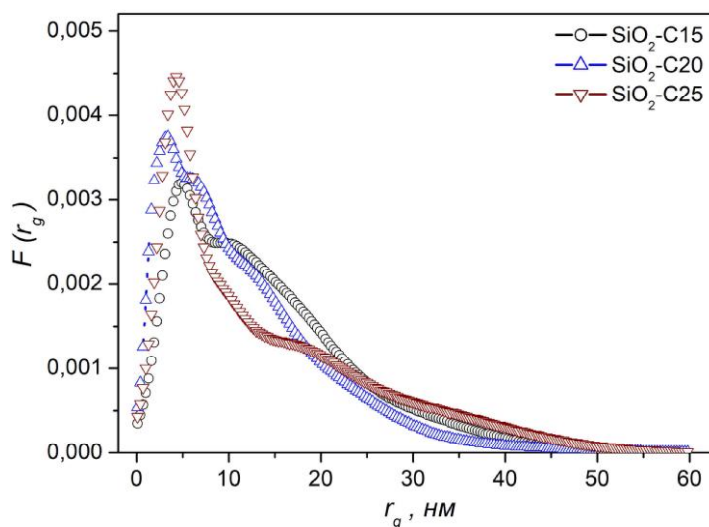


Рис. 5.15. Функція РПР композиційних матеріалів $\text{SiO}_2\text{-C}$.

Результати розрахунків параметрів пористої структури композитів вказують на незначне зростання питомої поверхні матеріалу при збільшенні вмісту вуглецю в ньому (табл. 5.9).

Таблиця 5.9

Параметри пористої структури композиційних матеріалів SiO₂-C

Зразок	ρ_m , г/см ³	ρ_x , г/см ³	w	r_q^* , нм	R_q^{**} , нм	R_p , нм	S_n , м ² /г
SiO ₂ -C15	0,28	2,34	0,88	4,0	30,0	10,6	142
SiO ₂ -C20	0,36	2,32	0,85	4,3	24,0	9,2	159
SiO ₂ -C25	0,44	2,30	0,81	1,6	27,5	8,3	169

* мінімальний і ** максимальний радіуси інерції пор.

Результати, одержані методом X-променевого розсіювання, підтверджуються також даними низькотемпературної порометрії. Ізотерми адсорбції/ десорбції азоту (рис. 5.16) за класифікацією IUPAC можна віднести до типу II [46], який є характерним для порошкових та зернистих адсорбентів. Гістерезис на ізотермах адсорбції/ десорбції свідчить про наявність у матеріалі мезо- і макропор. За класифікацією IUPAC форма петлі гістерезису є близькою до типу H3, що свідчить про домінування пор щілиноподібної форми у дослідних зразках.

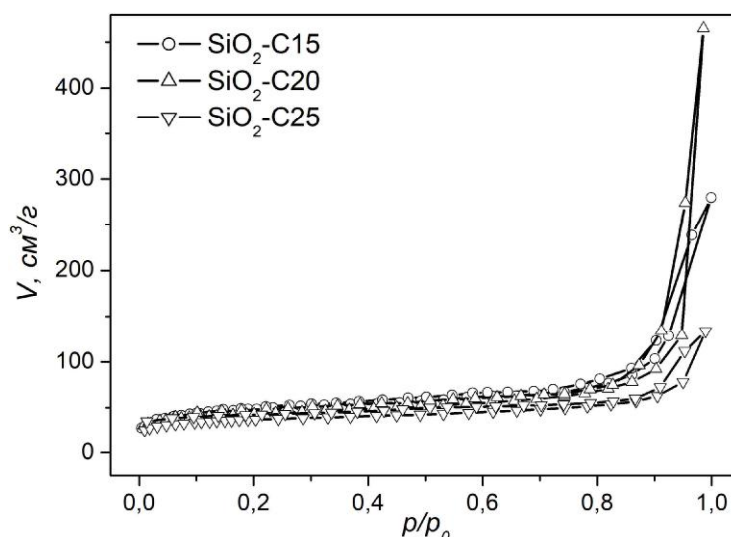


Рис. 5.16. Ізотерми адсорбції / десорбції азоту композиційних матеріалів SiO₂-C.

Кількісний аналіз ізотерм адсорбції / десорбції підтверджує домінування у матеріалах мезо- і макропор, частка яких перевищує 80 %

(табл. 5.10). Поверхня мікропор, незважаючи їх на малу кількість, є достатньо розвиненою і становить 56-71 % всієї поверхні матеріалу. Співставлення результатів малокутового розсіювання і низькотемпературної порометрії вказує на домінування у досліджуваних композитах відкритої пористості: для зразка SiO₂-C20 частка закритих пор становить всього 0,8 %, тоді як для SiO₂-C15 та SiO₂-C25 – 11 і 19 % відповідно. Наявність відкритої пористості є одним із факторів можливості використання композиту SiO₂-C як електродного матеріалу ЛДС.

Таблиця 5.10

Параметри пористої структури композиційних матеріалів SiO₂-C

Зразок	S_n , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	V , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г
SiO ₂ -C15	126	70	56	0,43	0,02	0,41
SiO ₂ -C20	157	92	65	0,72	0,04	0,68
SiO ₂ -C25	137	97	40	0,21	0,04	0,17

Розрахунок розподілу пор за розмірами NLDFT-методом у наближенні щілиноподібних пор (рис. 5.17), як і РПП згідно моделі полідисперсних сфер (МКХР-метод) (рис. 5.15), підтверджує домінування у композиційному матеріалі мезопор розміром 6-12 нм. У дослідних зразках мезопори є співмірними із розмірами первинних частинок кремнезему.

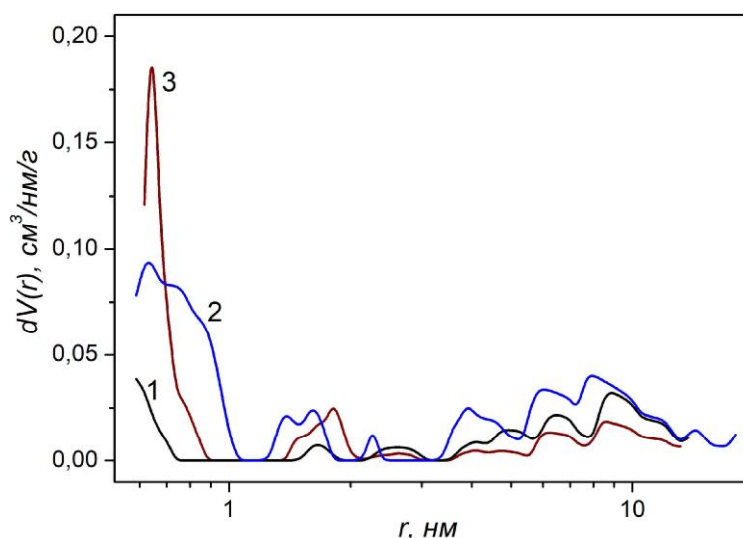


Рис. 5.17. Розподіл пор за розмірами для зразків SiO₂-C15 (1), SiO₂-C20 (2) і SiO₂-C25 (3).

Щоб встановити, як морфологія композитів впливає на електропровідність дослідних зразків, були проведені дослідження з використанням методу імпедансної спектроскопії. Згідно діаграми Найквіста (рис. 5.18), високочастотна ділянка спектру являє собою індуктивну складову, поява якої зумовлена утворенням струмопровідної вуглецевої фази під час високотемпературного прожарювання матеріалу. У зазначеному діапазоні частот розгалужений вуглецевий каркас є аналогом індуктивності. Зменшення частоти зумовлює спад уявної складової опору, яка при $f < 500$ Гц залишається незмінним; змінюється тільки дійсна складова.

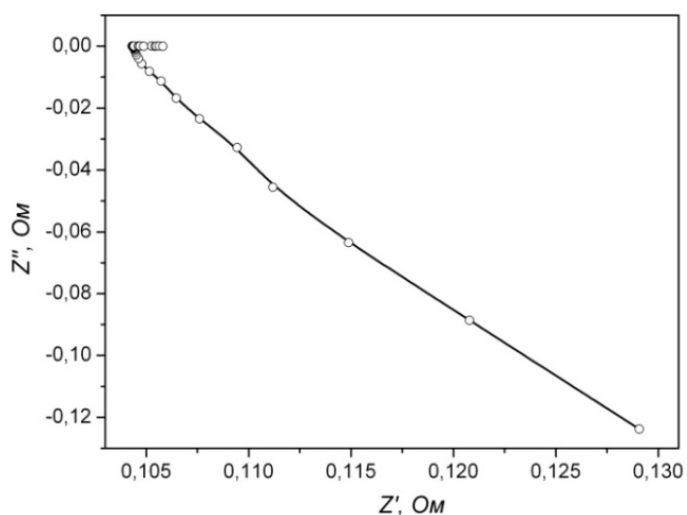


Рис. 5.18. Типова діаграма Найквіста композиту SiO₂-C.

Розрахунок значень дійсної, уявної і повної електропровідності за формулами, наведеними у розділі 2.4, дав можливість з'ясувати, що при частотах, менших 10^3 Гц, дійсна складова електропровідності на 2-3 порядки є більшою за уявну складову, тому вкладом останньої у повну провідність композиційних матеріалів можна знехтувати. Екстраполяція частотної залежності повної провідності до її перетину з віссю σ^* (при $f \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм) (рис. 5.19) дозволила оцінити значення електропровідності композитів SiO₂-C. Як видно з даного рисунку, питомі провідності досліджуваних зразків при зростанні у них відсоткового вмісту вуглецю становлять відповідно 9, 49 та 35 Ом⁻¹·м⁻¹, що суттєво перевищує провідність вихідного матеріалу (0,14 мкОм⁻¹·м⁻¹).

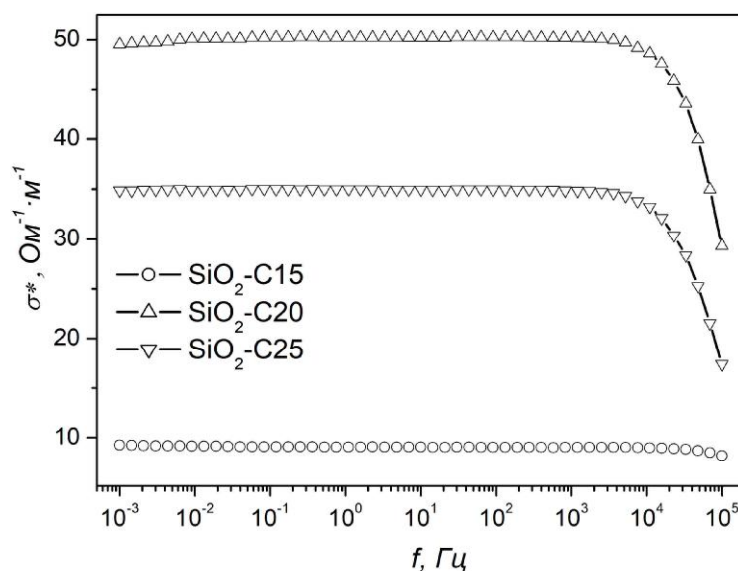


Рис. 5.19. Частотні залежності повної провідності для композиційних матеріалів $\text{SiO}_2\text{-C}$.

Враховуючи результати імпедансних досліджень, можна запропонувати наступну модель формування структури композиту $\text{SiO}_2\text{-C}$. При невисокому відсотковому вмісту вуглецю у матеріалі (до 15 %) наночастинки кремнезему не повністю покриті вуглецем, в результаті чого С–С-зв'язки між частинками є розірвані (рис. 5.20, а). Як наслідок, електропровідність такого матеріалу є порівняно невисокою. При зростанні концентрації вуглецю у композиті ($\sim 20\%$) на кожній частинці кремнезему

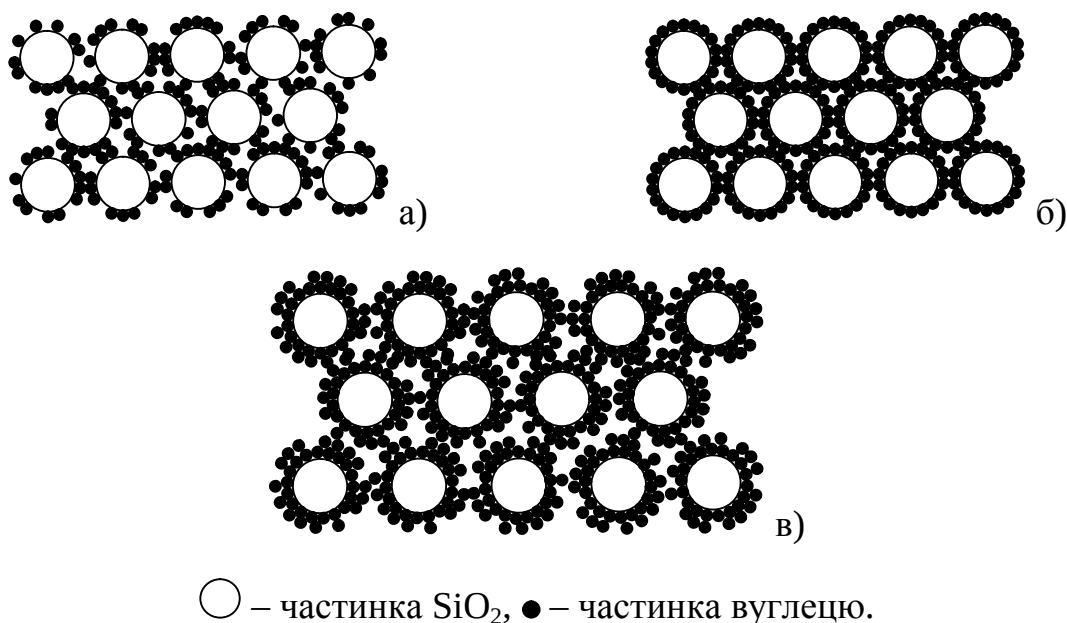


Рис. 5.20. Модель формування структури композиту $\text{SiO}_2\text{-C}$ при різному відсотковому вмісту вуглецю: 15 % (а), 20 % (б), 25 % (в).

формується одно-двохшарове графенове покриття, яке забезпечує покращений електричний контакт між частинками композиту (рис. 5.20, б). При подальшому зростанні відсоткового вмісту вуглецю (до 25 %), ймовірно відбувається деяке розупорядкування у взаємному розташуванні графенових площин як для окремо взятої частинки кремнезему, так і для всієї сукупності ансамблю частинок (рис. 5.20, в), що призводить до незначного зменшення питомої електропровідності матеріалу.

5.4. Струмоутворюючі процеси в літєвих джерелах струму із композиційним катодом $\text{SiO}_2\text{-C}$

Щоб з'ясувати можливості використання даних композитів як електродних матеріалів ЛДС, були виготовлені електроди на основі трьох досліджуваних зразків, які змішувалися із струмопровідною добавкою (ацетиленова сажа) та зв'язуючим компонентом (полівініліденфторид, PVDF) у співвідношенні відповідно 75% : 15% : 10%. Електрохімічне впровадження йонів літію в матеріал відбувалося в гальваностатичному режимі за густини струму $C/250$, де C – густина струму, необхідна для перенесення електричного заряду в 1 Кл за 1 год.

За вказаної густини струму питома ємність ЛДС на основі композитів $\text{SiO}_2\text{-C15}$, $\text{SiO}_2\text{-C20}$ та $\text{SiO}_2\text{-C25}$ становила відповідно 1647, 3272 та 1958 мА·год/г. Щоб оцінити енергетичну спроможність ЛДС при більших густинах струмів, виходячи із цих даних, для подальшого тестування був обраний зразок $\text{SiO}_2\text{-C20}$ [367-369].

Гальваностатичні дослідження свідчать про існування на розрядній кривій $U = f(C_n)$ за невисоких струмів розряду достатньо широкого плато в діапазоні напруг $2,5 \div 1,5$ В (рис. 5.21, крива 1). Збільшення розрядного струму зумовлює зменшення питомої розрядної ємності ЛДС (табл. 5.11), а також зсув даного плато в область менших розрядних напруг (рис. 5.21,

Таблиця 5.11

Питома ємність ЛДС на основі композиту $\text{SiO}_2\text{-C20}$ за різних густин розрядного струму

Режим розряду	Питома ємність C_n , мА·год/г
$C/250$	3272
$C/200$	2973
$C/50$	2143
$C/20$	1757

крива 2). Значення розрядної ємності C_n при першому розряді при всіх величинах струмів залишається високим (табл. 5.11). Беручи до уваги те, що для електродних матеріалів на основі кремнію, оксиду кремнію і вуглецю електрохімічні процеси, які пов'язані із впровадженням йонів літію в їх структуру, відбуваються за потенціалів, менших 1 В відносно літійового електроду [243, 283], можна припускати, що для досліджуваного композиційного матеріалу під час першого розряду мають місце необоротні процеси. Зарядні-розрядні криві підтверджують дане припущення (рис. 5.22). За результатами гальваностатичних досліджень після першого циклу заряду/розряду необоротна ємність перевищує 95 %. Впродовж наступних 4 циклів значення необоротної ємності зменшується і на 5 циклі становить 28 %; при цьому зарядна ємність перевищує 60 мА·год/г.

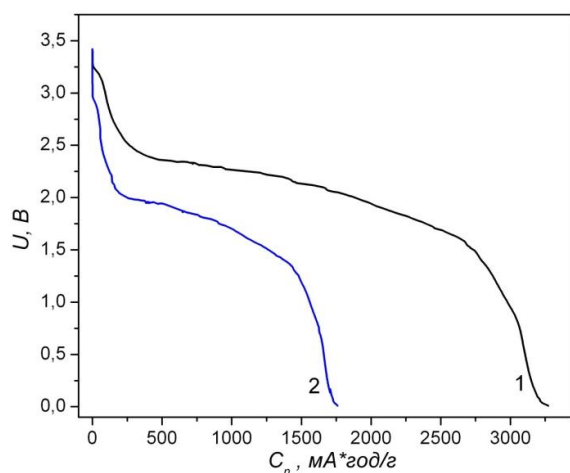


Рис. 5.21. Розрядні криві ЛДС в режимі $C/250$ (1) і $C/20$ (2).

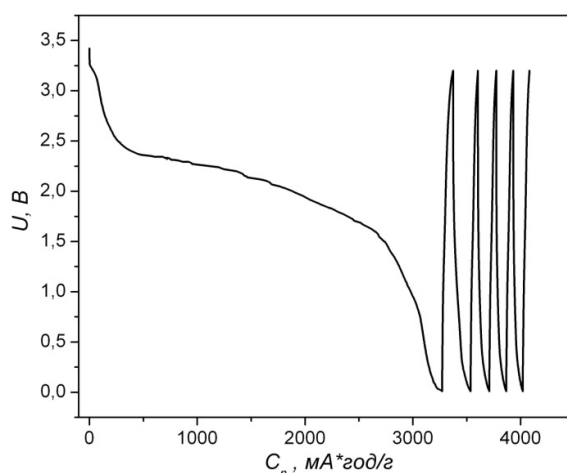


Рис. 5.22. Зарядні/розрядні криві ЛДС із $\text{SiO}_2\text{-C20}$ катодом (режим $C/250$).

Результати потенціодинамічних досліджень також підтверджують існування значної необоротної ємності на першому циклі заряду / розряду (рис. 5.23). Із даного рисунка видно, що перший розряд ЛДС супроводжується втратою питомої ємності. Це зумовлене, насамперед, утворенням на поверхні частинок катодного матеріалу пасивуючого ПТШ згідно реакції:



Формування ПТШ складу LiF підтверджується результатами X-променевого дифракційного аналізу (рис. 5.24).

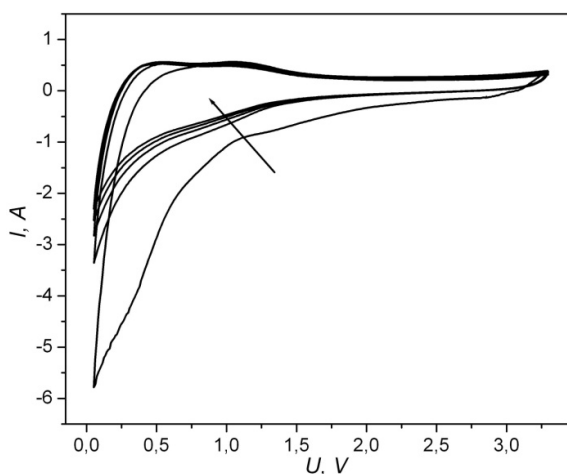


Рис. 5.23. Циклічні вольтамперограми ЛДС (стрілка вказує напрям зростання номера циклу).

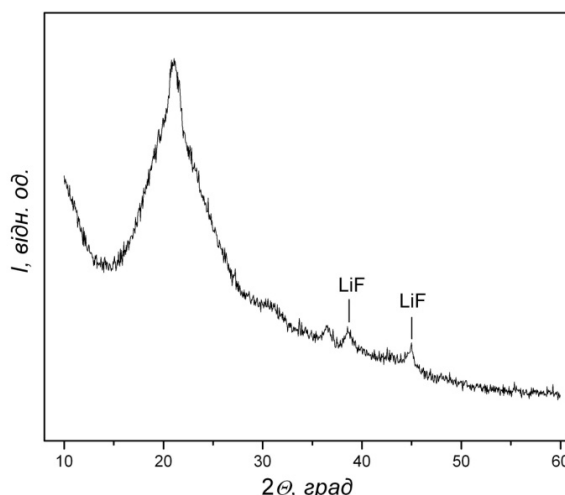
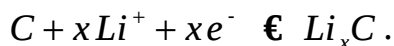
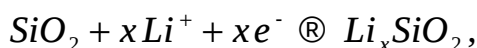


Рис. 5.24. X-променева дифрактограма катоду SiO₂-C20 після першого розряду.

Впродовж наступних циклів в діапазоні напруг 3,3 ÷ 1,6 В величина перенесеного заряду залишається постійною, а при 1,6 ÷ 0,01 В, аналогічно до результатів гальваностатичних досліджень, поступово зменшується. Інтенсивний пік за розрядних напруг, менших 0,2 В, зумовлений утворенням сполуки Li_xSiO₂ за участю кремнезему і фази Li_xC у вуглецевій матриці:



При заряджанні ЛДС величина перенесеного заряду змінюється аналогічно до результатів гальваностатичного циклювання. При першому

заряді вона є найбільшою, проте надалі залишається незмінною, вказуючи на стабілізацію електрохімічних процесів у досліджуваній системі. Слід зазначити, що в околі 0,52 В на зарядних кривих існує незначний за інтенсивністю пік, який, ймовірно, відповідає за екстракцію йонів літію з SiO_2 [239].

З'ясуємо, яких змін зазнає досліджувана електрохімічна система впродовж першого розряду на основі даних імпедансної спектроскопії. Із отриманих результатів слідує, що збільшення ступеня впровадження x йонів літію в композит $\text{SiO}_2\text{-C20}$ не впливає на форму діаграми Найквіста (рис. 5.25). Спостерігається тільки збільшення значень дійсної та уявної складових опору.

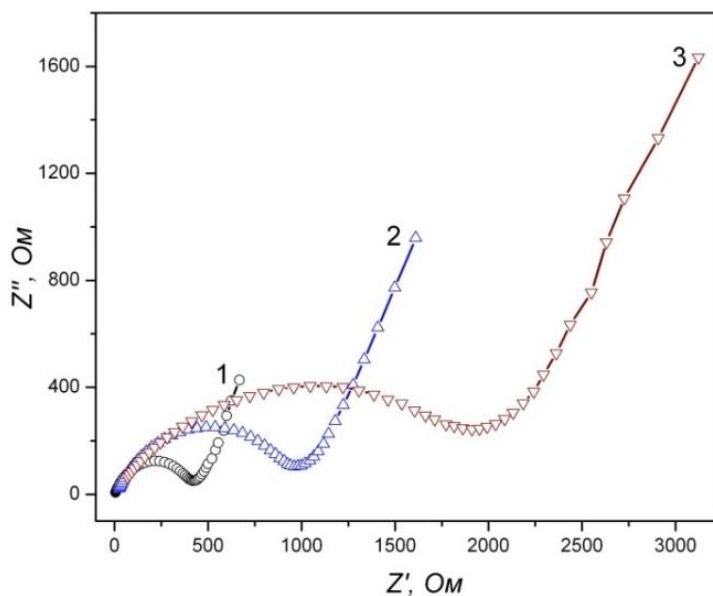


Рис. 5.25. Діаграми Найквіста ЛДС із $\text{SiO}_2\text{-C20}$ катодом при ступенях впровадження літію 0,1 (1); 0,6 (2) та 1,8 (3).

Враховуючи незмінність форми імпедансних спектрів у всьому діапазоні значень x , для моделювання електрохімічних процесів була вибрана ЕЕС, подана на рис. 5.26. У даній схемі елемент R_{el} являє собою опір електроліту. Ланка $CPE_1 \parallel R_1$ характеризує процес перенесення заряду через межу розділу:

а) електроліт / композит – на початковій стадії впровадження йонів літію;

б) електроліт / композит, електроліт / ПТШ ($x \leq 0,2$), коли на поверхні електроду починає зароджуватися ПТШ;

в) електроліт / ПТШ ($x > 0,2$), коли вся поверхня електроду покривається ПТШ.

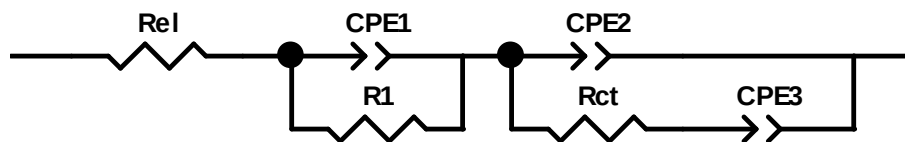


Рис. 5.26. ЕЕС, що моделює процес впровадження йонів літію в композит $\text{SiO}_2\text{-C20}$.

Оскільки високо- і середньочастотна ділянки діаграми Найквіста мають вигляд деформованого півкола (рис. 5.25), тому частотне розділення електрохімічних процесів на зазначених межах розділу є утрудненим. Для уникнення неоднозначностей в інтерпретації результатів моделювання параметру R_1 приписується фізичний зміст сумарного опору перенесення заряду через відповідні межі розділу фаз. Параметр CPE_1 є елементом постійної фази, фізичний зміст якого описано нижче. Ланка $CPE_2 \parallel R_{ct}\text{-}CPE_3$ властива для низькочастотної ділянки спектру і відповідає за процеси накопичення і перенесення заряду на межі розділу ПТШ / електрод і безпосередньо в електродному матеріалі.

Результати моделювання, проведені за наведеною на рис. 5.26 ЕЕС, представлені в табл. 5.12.

Із даних табл. 5.12 слідує, що при зростанні ступеня впровадження x спостерігається незначний ріст параметра R_{el} . Така поведінка обумовлюється зменшенням концентрації йонів літію біля катоду. Параметр CPE_{1T} зазнає немонотонної зміни. На початковій стадії впровадження він відповідає за накопичення заряду на поверхні електроду і являє собою елемент постійної фази ємнісного типу із параметром CPE_{1P} , рівним 0,88 і 0,82. За умови $x \geq 0,2$ він трансформується в елемент дифузійного типу ($CPE_{1P} \rightarrow 0,6$) і характеризує дифузію йонів літію через межу розділу електроліт / ПТШ і

Таблиця 5.12

Параметри ЕЕС, що характеризують процес впровадження йонів літію в композит $\text{SiO}_2\text{-C20}$

x	R_{el} , Ом	CPE_{1T} , мкФ	CPE_{1P}	R_1 , Ом	CPE_{2T} , мкФ	CPE_{2P}	R_{ct} , Ом	CPE_{3T} , мФ	CPE_{3P}
0,05	2,3	130	0,88	15	50	0,67	130	0,9	0,49
0,1	2,4	120	0,82	26	72	0,69	402	1,2	0,65
0,2	4,8	120	0,67	231	76	0,77	504	10	0,67
0,25	5,3	94	0,68	195	68	0,77	567	8	0,67
0,3	5,2	105	0,67	148	73	0,75	531	7	0,66
0,35	6,3	79	0,65	239	70	0,78	659	7	0,69
0,4	6,7	64	0,65	246	72	0,77	551	7	0,70
0,45	7,4	51	0,67	245	81	0,76	454	7	0,69
0,5	9,9	32	0,68	352	54	0,74	782	5	0,59
0,6	11,6	24	0,65	82	50	0,62	908	5	0,64
0,8	11,1	63	0,62	84	80	0,58	856	5	0,65
1	12,3	114	0,58	202	66	0,62	893	4	0,67
1,4	15,6	27	0,61	327	72	0,57	1255	4	0,60
1,8	13,6	32	0,60	393	45	0,55	1741	3	0,61

через ПТШ. Вказана зміна параметра CPE_{1T} може бути пов'язана із одночасним формуванням ПТШ і його розтріскуванням внаслідок об'ємного розширення електродного матеріалу, в першу чергу фази SiO_2 . Опір R_1 за рахунок запропонованого перебігу вказаних процесів змінюється немонотонно. Простежується тенденція до його збільшення на завершальній стадії впровадження йонів літію за рахунок росту товщини ПТШ. Найбільш помітної зміни серед параметрів, які описують стан електрохімічної системи за низьких частот, зазнає опір перенесення заряду R_{ct} в катодному матеріалі, який характеризує опір проникненню йонів літію з боку вже впроваджених йонів. Його величина по відношенню до початкового значення збільшується у понад 13 разів. Параметр CPE_{3T} є переважно дифузійного типу ($0,49 < CPE_{3P} < 0,7$), а CPE_{2T} , залежно від значення x , характеризує ємнісну чи дифузійну поведінку, яка відображає відповідно накопичення заряду на межі ПТШ / електрод чи його перенесення через дану межу розділу.

Щоб оцінити кінетичні параметри процесу електрохімічного впровадження йонів літію в композиційний матеріал $\text{SiO}_2\text{-C}$, було

використано методику визначення коефіцієнта електростимульованої дифузії йонів [287], яка передбачає прикладання до електрохімічної системи змінного електричного поля. Дифузійний імпеданс згідно [293] може бути поданий у вигляді імпедансу Варбурга Z_w і являти собою суму рівних за величиною частотно незалежних дійсної і уявної складових, фазовий зсув між якими близький до 45° :

$$Z_w(j\omega) = s (j\omega)^{-0,5} = s \omega^{-0,5} (1 - j),$$

де j – уявна одиниця, ω – циклічна частота, s – коефіцієнт Варбурга.

Процес електрохімічного впровадження у діапазоні низьких частот описується в термінах напівбезкінечної дифузії. Коефіцієнт дифузії йонів літію D для вказаного випадку можна обчислити на основі рівняння:

$$s = \frac{RT}{n^2 F^2 A c_{Li} \sqrt{2D}},$$

де s – коефіцієнт Варбурга; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; n – валентність йонів літію; F – стала Фарадея; A – геометрична площа електроду; c_{Li} – молярна концентрація йонів літію, які перенесені через електроліт і впроваджені в об'єм електродного матеріалу чи знаходяться на його поверхні.

Коефіцієнт Варбурга s обчислювався за нахилом лінійної частини залежності $Z\Phi = f(\omega^{-1/2})$ у низькочастотній ділянці спектру (рис. 5.27).

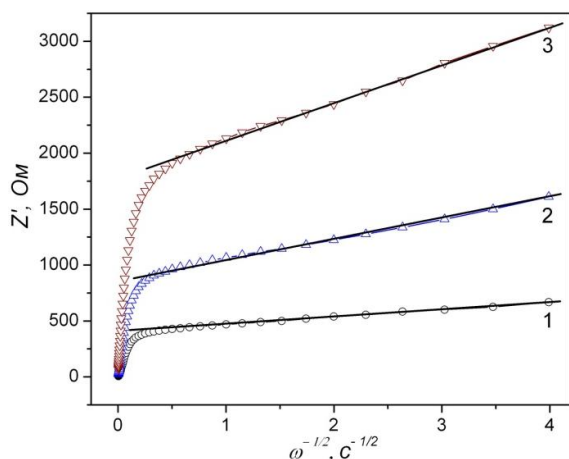


Рис. 5.27. Залежності $Z\Phi = f(\omega^{-1/2})$ при значеннях x 0,1 (1); 0,6 (2) і 1,8 (3)

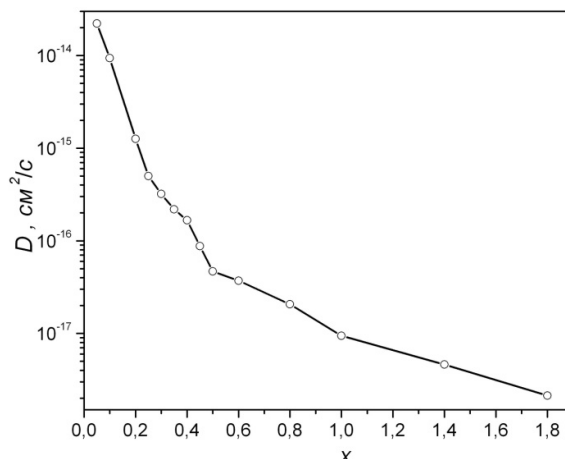


Рис. 5.28. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від ступеня впровадження.

Аналіз зміни коефіцієнта дифузії D від ступеня впровадження x (рис. 5.28) свідчить про його монотонне зменшення. Такий хід залежності пов'язаний із поступовим збільшенням концентрації йонів літію в об'ємі електродного матеріалу, за рахунок чого зростають електростатичні обмеження дифузійним процесам. Низькі значення параметра D можуть вказувати на впровадження йонів літію в приповерхневі шари частинок композиційного матеріалу. Крім того, отримані для досліджуваного матеріалу значення коефіцієнта дифузії на початковій стадії впровадження йонів літію є меншими на 2-6 порядків, ніж для вуглецевих матеріалів [370, 371], і на 2-4 порядки, ніж для матеріалів на основі кремнію [372-374], що обумовлено аморфним станом кремнезему.

У даному розділі показано, що використання мезопористого діоксиду кремнію SBA-16 як катодного матеріалу ЛДС дало можливість отримати значення питомої розрядної ємності 180 мА·год/г. Формування на поверхні матеріалу ПТШ з йонним типом провідності та необоротна адсорбція йонів літію в приповерхневому шарі призводять до того, що необоротна ємність рівна 95 % після першого циклу заряду / розряду. Кулонівська ефективність електрохімічної системи при збільшенні числа циклів ($n > 40$) є близькою до 100 % і не змінюється впродовж 200 заряд / розрядних циклів.

З'ясовано, що найбільш оптимальним режимом обробки з точки зору підвищення питомих енергоємних параметрів ЛДС, сформованих на основі композитів $\text{SiO}_2\text{-C}$, отриманих золь-гель технологією, є лазерне опромінення матеріалів впродовж 2 хв. При опроміненні зразка КАГ-15 лазером на ітріїалюмінієвому гранаті, що працює в режимі модульованої добротності ($E = 0,015 \text{ Дж/см}^2$, $t_i = 10 \text{ нс}$, $f = 36 \text{ Гц}$), питома ємність та питома енергія ЛДС зростають відповідно на 15 і 10 % порівняно з неопроміненим матеріалом.

Запропоновано спосіб формування структури композиційного матеріалу $\text{SiO}_2\text{-C}$, який полягає у нашаруванні вуглецевого компонента із лактози (як прекурсору) у вигляді пластівчастих графенових листків

розміром $0,4 \times 5,0$ нм на поверхню наночастинок кремнезему. Одержані вказаним способом композити володіють мезопористою структурою, в якій домінують пори розміром 6-12 нм, частка яких перевищує 80 %.

Встановлено, що при 20 %-му вмісті вуглецевої компоненти у композиційному матеріалі $\text{SiO}_2\text{-C}$ за рахунок формування на поверхні наночастинок кремнезему одно-двохшарового графенового покриття досягається найвище значення питомої ємності ЛДС 1757 мА·год/г за густини струму $C/20$. Електрохімічне впровадження йонів літію в даний матеріал призводить до зменшення їх коефіцієнта дифузії на 4 порядки ($D_{\text{Li}} = 2,2 \cdot 10^{-14} \div 2,1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$).

Література до розділу

46, 239, 243, 283, 287, 289-291, 293, 351-374.

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ НА ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

6.1. Будова і морфологія частинок Al_2O_3 , отриманих за різних умов газофазного синтезу

Високодисперсні оксиди металів вважаються перспективними матеріалами для використання в якості електродів літєвих та літій-йонних джерел електричної енергії [375]. Експериментально підтверджено, що в частинках нанометрового масштабу забезпечується зростання сорбційної ємності атомів літію та швидкості їх транспортування структурними каналами електродного матеріалу [376, 377].

Оксиди металів – SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , одержані рідкофазним методом, мають велику питому поверхню ($150\text{--}800\text{ м}^2/\text{г}$), однак за морфологічною будовою є високо пористими ксерогелевими матеріалами.

Для одержання оксидів металів (зокрема, оксиду алюмінію) із низьким ступенем агрегатованості частинок переважно використовують газофазний метод [378–380]. При газофазному методі одержання Al_2O_3 використання прекурсору AlCl_3 ускладнюється тим, що при нагріванні хлорид алюмінію, не досягаючи температури плавлення, сублімується за температури 180°C [381]. Хлорид алюмінію у газоподібному чи твердому стані перебуває у вигляді димеру Al_2Cl_6 . Він набуває стабільної мономерної форми тільки в діапазоні температур $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Причиною незначної кількості експериментальних робіт щодо пірогенного методу одержання Al_2O_3 є технічні проблеми, зумовлені отриманням газоподібного AlCl_3 , і нез'ясованість структурно-утворюючих процесів при його синтезі. Тому даний розділ присвячений дослідженню кристалічної будови і морфології частинок пірогенного оксиду алюмінію, сформованих при спалюванні пари AlCl_3 у воднево-повітряному полум'ї за різних умов газофазного синтезу, та з'ясуванню енергетичної спроможності ЛДС з катодами на їх основі.

Газофазний синтез Al_2O_3 проводився на технологічному обладнанні, яке використовується для отримання вискодисперсного кремнезему за рахунок спалювання у воднево-повітряному полум'ї пари SiCl_4 [382]. Промислова лінія, призначена для вказаних цілей, складається із пального пристрою, полум'яного реактора, коагуляційного змійовика, циклонів для відокремлення частинок оксидного матеріалу від повітря і газоподібних продуктів реакції, вертикального десорбера, у “киплячому шарі” якого проводиться видалення сорбованих молекул Cl_2 і HCl внаслідок нагрівання порошкового матеріалу при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ у присутності пари води, бункера для накопичення оксидного матеріалу. Для отримання пірогенного Al_2O_3 використовувалася удосконалена технологічна лінія, подана на рис. 6.1. Для синтезу оксидного матеріалу алюмінійвмісним прекурсором служив AlCl_3 . Його з допомогою шнекового дозатора 3 транспортували у

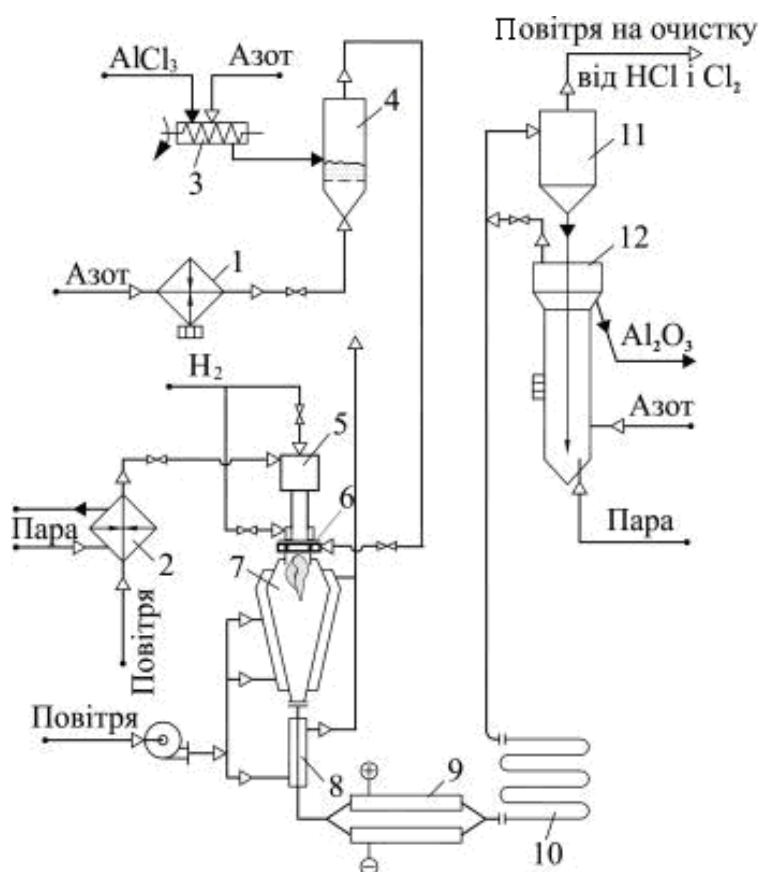
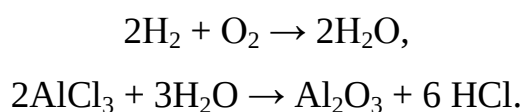


Рис. 6.1. Технологічна схема пристрою для отримання пірогенного Al_2O_3 : 1, 2 – підігрівач газів; 3 – живильник шнековий; 4 – сублиматор; 5 – палик; 6 – тороїдний живильник; 7 – реактор гідролізу; 8 – теплообмінник типу “труба в трубі”; 9 – йонізатор; 10 – коагулятор; 11 – циклон; 12 – десорбер.

субліматор 4. Пару AlCl_3 , сублімовану за температури 180°C , подавали гарячим (200°C) азотом безпосередньо у полум'я, використовуючи кільцевий живильник 6. Конструктивно живильник являв собою пустотілий тороїд з отворами на лінії внутрішнього кільця.

Формування частинок Al_2O_3 реалізується безпосередньо у полум'ї за температури $1200\text{-}1350^\circ\text{C}$.

Вказаний процес передбачає гідроліз молекул AlCl_3 водою, утвореною при спалюванні кисню, і конденсацію мономерних чи олігомерних продуктів гідролізу:



Витратні норми прекурсорів, розраховані для отримання 10 кт пірогенного продукту за годину, наведені у табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Умови отримання і фізико-хімічні параметри пірогенного Al_2O_3

№ дослідів	Витрати прекурсорів			Температура полум'я, $^\circ\text{C}$	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Втрата маси за температури 110°C , %	Втрата маси в температурному діапазоні $125\text{-}900^\circ\text{C}$, %
	AlCl_3 , кг/год	Повітря, $\text{нм}^3/\text{год}$	H_2 , $\text{нм}^3/\text{год}$				
1	6,2	70	30	1200	86	1,7	2,4
2	6,2	70	35	1230	89	1,5	2,4
3	6,2	70	40	1260	95	1,7	2,8
4	6,2	70	50	1320	107	1,6	4,6

Температура реакційного середовища є ключовим фактором при пірогенному синтезі оксидних матеріалів, зокрема SiO_2 . Збільшення температури полум'я зумовлює в основному зменшення питомої поверхні S_n та збільшення розміру частинок [378].

Наведені у табл. 6.1 параметри синтезованого Al_2O_3 свідчать про те, що зростання температури полум'я від 1200°C (дослід 1) до 1320°C (дослід 4) призводить до збільшення питомої поверхні оксидного матеріалу з 86 до $107\text{ м}^2/\text{г}$.

Отриманий результат вказує на те, що хімічні процеси зародження і

росту частинок Al_2O_3 при пірогенному синтезі відрізняються від процесів, що відбуваються при формуванні частинок кремнезему.

Значне підвищення вмісту структурної води, що проявляється збільшенням втрат при прожарюванні зразків Al_2O_3 , синтезованих у полум'ї з більш високою температурою, зумовлене тим, що незначне зростання швидкості полум'я за рахунок збільшення витрат водню зменшує час перебування частинок матеріалу у високотемпературній зоні реакційного середовища і, як наслідок, обмежує повну конверсію $\text{Al}(\text{OH})_3$ в Al_2O_3 . Водночас збільшення температури полум'я сприяє формуванню кристалітів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у порошковому матеріалі.

Щоб з'ясувати закономірності утворення частинок Al_2O_3 у полум'ї і формування їх кристалічної будови, необхідно встановити, які структурно-хімічні процеси відбуваються при взаємодії Al_2O_3 з водою за нормальних умов.

У роботах [383, 384] теоретично передбачено та експериментально доведено, що у кислому водному середовищі катіони Al^{3+} утворюють аквакомплекси $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. При зменшенні концентрації катіонів H^+ у реакційному середовищі відбувається ріст ступеня гідроксильованості ($0 \leq n \leq 6$) прекурсору $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{(3-n)+}$. У середовищі з pH , рівному 3,3; 4,0; 5,2 і 7,2 домінують відповідно гідроаквакомплекси $[\text{Al}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^0$ і $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^-$ [383].

Вивчаючи утворення наночастинок TiO_2 за рахунок конденсації гідроаквакомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{(4-n)+}$ в залежності від ступеня їх гідроксильованості ($0 \leq n \leq 6$), було з'ясовано, що в кислому реакційному середовищі ($pH = 0,5-2,5$) домінує прекурсор $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, який забезпечує кристалізацію рутильної фази. У середовищі з $pH \sim 3,0-4,8$ конденсація $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^+$ зумовлює утворення двохфазного матеріалу, що містить 47 % анатазу і 53 % брукіту. Слабокисле та слаболужне середовище ($pH \sim 5,5-8,5$) є сприятливим для формування нанокристалів анатазу з гідроаквакомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{OH}_2)]^-$ [385].

При зростанні ступеня гідроксильованості відбувається зменшення довжини Ti – O зв'язку в октаедрах TiO₆. У результаті цього формування певної кристалічної фази забезпечується за умови рівності середніх значень відстаней Ti – O в октаедрах відповідної поліморфної модифікації TiO₂ і в октаедрах прекурсорі.

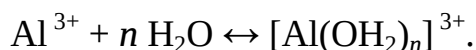
Цілком очевидно, що *pH* реакційного середовища при рідкофазному синтезі Al₂O₃ за участю алюмовмісних неорганічних прекурсорів також впливає на ступінь гідроксильованості катіону Al³⁺ і зумовлює формування відповідних фаз оксидного матеріалу.

Зокрема, після гідротермальної обробки у продукті, одержаному при змішуванні і нагріванні до температури 22-80°C розчинів Al(NO₃)₃ або NaAlO₂ із NaOH при *pH* ~ 7-10, формується фаза беміту, а при *pH* = 11 – фаза басриту [386].

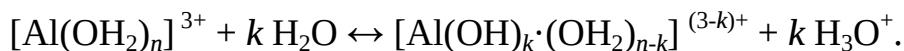
Співставляючи структурно-хімічні перетворення при рідкофазному і пірогенному синтезах оксидних матеріалів, у першу чергу слід відзначити, що кислотність реакційного середовища є ключовим фактором, який визначає структуроутворення, ріст та агрегацію первинних частинок більшості оксидів металів у розчині [387]. Поняття кислотності втрачає зміст при полум'яному синтезі частинок за умов високотемпературного потоку реагентів і продуктів. Основним факторами за таких умов є температура, швидкість потоку і співвідношення концентрацій реагентів [378].

Газофазний синтез оксидів металів забезпечується набагато ширшим спектром реакцій гомо- і гетеролітичної природи. Зокрема, реакція горіння водню в повітрі, яка генерує воду як гідролізуючий агент, являє собою розгалужений ланцюговий процес [388]. Утворюючи проміжні радикали H[•], O[•], OH[•], HO₂[•], концентрація яких у полум'ї перевищує концентрацію металовмісного прекурсорі, вказані компоненти відіграють в його хімічних перетвореннях важливу роль.

За умови контактування AlCl₃ із водним середовищем насамперед відбувається формування аквакомплексів [Al(OH₂)₆]³⁺ згідно реакції:



Подальше утворення гідроаквакомплексів відбувається згідно механізму ступінчатої протолітичної реакції гідролізу активного катіону алюмінію через дисоціацію координованих молекул води та їх заміщення на гідроксильний йон:



У полум'ї відсутні обмеження на перебіг протолітичних реакцій за участю ОН-груп при контакті молекул AlCl_3 з високотемпературним середовищем. Тому йони Al^{3+} можуть утворювати координаційно насичені від'ємно заряджені $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ гідрокомплекси.

Згідно картотеки ASTM існує 11 кристалічних модифікацій Al_2O_3 . Найбільш відомими серед них є η -, δ -, χ -, γ -, θ - і α -форми Al_2O_3 (рис. 6.2). Усі модифікації, крім однієї, є метастабільними фазами і при нагріванні перетворюються в кінцеву – стабільну тригонально-ромбоєдричну фазу α - Al_2O_3 . У 60-х роках минулого століття була сформована гіпотеза, згідно якої метастабільний стан низькотемпературних модифікацій оксиду алюмінію, які утворюються внаслідок прожарювання гідроксиду алюмінію, забезпечується присутніми у матеріалі молекулами H_2O чи ОН-групами [389].

Загальна форма метастабільних модифікацій оксиду алюмінію може бути записана у вигляді $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, де $0 < n < 0,6$. Проте кристалізація γ - і δ -форм при охолодженні розплавленого оксиду алюмінію викликає сумнів щодо стабілізуючої ролі води [390].

За даними [389], є два види кристалічних структур Al_2O_3 , сформованих на основі кубічної і гексагональної укладок йонів O^{2-} . Кубічна (чи псевдокубічна) γ -форма і гексагональна α -форма із розміщенням йонів Al^{3+} в октаєдричних позиціях є найбільш стабільними. Непостійність температури перетворення окремих метастабільних форм оксиду алюмінію свідчить про те, що структурна перебудова оксидного матеріалу відбувається за рахунок реконструктивних змін дифузійного характеру.

Фазовий аналіз отриманих високодисперсних матеріалів, який

проводився з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 у випромінюванні мідного аноду, показує, що всі синтезовані зразки є багатофазними (рис. 6.3).

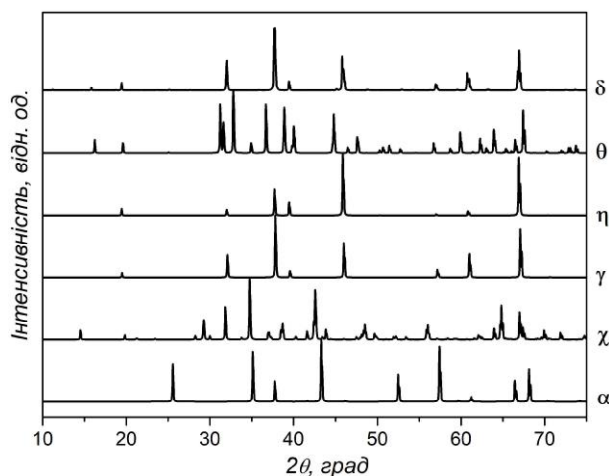


Рис. 6.2. Дифрактограми основних фаз Al_2O_3 .

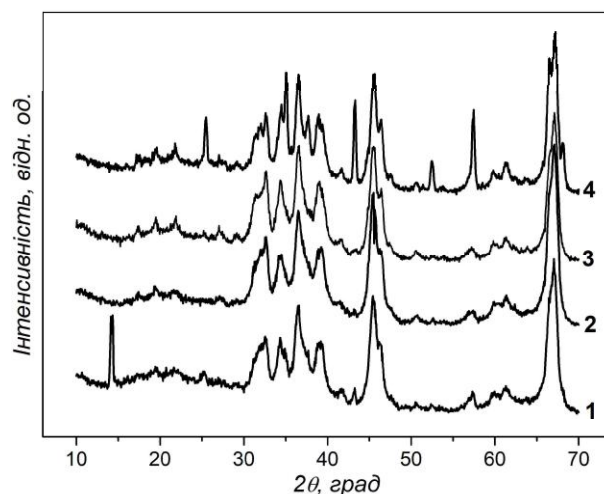


Рис. 6.3. Дифрактограми пірогенного Al_2O_3 : дослідні зразки 1(1) - 4(4).

У зразку 1 реєструється наявність χ -, γ -, δ - і θ - Al_2O_3 фази. Для зразків 2 і 3 домінуючими фазами є γ -, δ - і θ - Al_2O_3 . У зразку 4, крім фаз, які містяться у матеріалах 2 і 3, присутня фаза α - Al_2O_3 .

На дифрактограмі зразка 1 спостерігається перерозподіл інтенсивностей дифракційних ліній фази χ - Al_2O_3 . Зокрема, реєструється збільшення інтенсивності піку при $2\theta = 14,25^\circ$ і зменшення інтенсивності піку при $2\theta = 43,27^\circ$.

Зменшення інтенсивності піку при $2\theta = 36,55^\circ$ і збільшення інтенсивності піку при $2\theta = 45,50^\circ$ також спостерігається для фази γ - Al_2O_3 у всіх пірогенних зразках. Даний результат зумовлений напруженим станом їх кристалічних ґраток, оскільки залишки зазначених фаз капсулюються нанокристалітами δ -, θ - і α - Al_2O_3 внаслідок послідовних фазових перетворень.

Кількісний фазовий аналіз свідчить про те, що об'ємна частка кожної із фаз γ -, δ -, θ - Al_2O_3 у дослідних зразках 1-3 та γ -, δ -, θ - і α - Al_2O_3 у зразку 4 є приблизно однаковою – їх сумарний вміст становить близько 90 %. $\text{Al}(\text{OH})_3$ і χ - Al_2O_3 займають решту об'єму в матеріалі.

На підставі отриманих результатів можна однозначно стверджувати, що на етапі конденсації гідрокомплексів $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ у полум'ї спочатку формуються частинки аморфного гідроксиду алюмінію, які, втрачаючи воду, трансформуються в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Основними факторами, які визначають ступінь конверсії фаз, є температура і час перебування матеріалу в нагрітому стані.

Розглядаючи зображення частинок пірогенного Al_2O_3 , одержаних методом трансмісійної електронної мікроскопії (прилад JSM 2100 F, прискорююча напруга 200 кВ), можна стверджувати, що первинні частинки порошкового матеріалу об'єднуються в агрегати (рис. 6.4), в яких вони утворюють розгалужені ланцюгові групування. Із даних групувань формується трьохмірне мереживо аерогелевидного матеріалу.

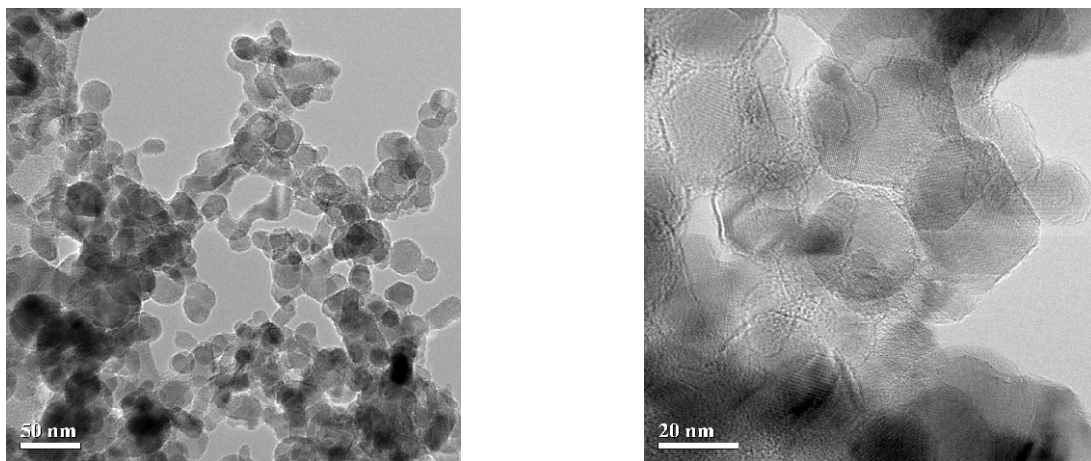


Рис. 6.4. Зображення частинок пірогенного оксиду алюмінію (зразок 4).

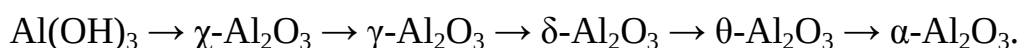
В окремих частинках згідно зображення із масштабом у 20 нм можна розрізнити атомні ряди. Даний результат свідчить про те, що більшість частинок аерогелевидного матеріалу є монокристалічними. Невпорядкованою структурою володіють частинки, що перебувають в щільному оточенні інших, а також частинки, які контактують одна з одною. Монокристалічні частинки близькі за формою до сферичної із розміром 15-45 нм.

Кристалічні модифікації Al_2O_3 є жаростійкими, а їх частинки не спікаються за температури воднево-повітряного полум'я. Тому формування аерогелевидної структури матеріалу відбувається на стадії конденсації

молекул прекурсорі і формування аморфної фази гідроксиду алюмінію. У часовому вимірі вказана стадія є досить короткою, оскільки тривалість перебування частинки у полум'ї становить всього 0,01-0,03 с.

Оскільки кристалізація $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ відбувається за температури, більше 1200°C , то для отримання порошкового матеріалу із великим вмістом даної фази необхідно утворені частинки утримувати в полум'ї хоча б 2-3 с. Із цією метою слід застосовувати високотемпературний реактор типу “киплячого шару”.

Послідовність структурних перетворень у частинках Al_2O_3 , сформованих у полум'ї, можна представити наступною схемою:



За даними роботи [391] у короткохвильовій області ІЧ-спектрів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ реєструються смуги поглинання при значеннях хвильового числа 638, 589 і 447 см^{-1} , які належать коливанням атомів, об'єднаних $\text{Al}-\text{O}$ -зв'язком.

Для іншої кристалічної модифікації $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ у даному спектральному діапазоні присутні смуги 820 і 545 см^{-1} [393]. Для гідроксидних фаз баєриту $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ і гібситу $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ смуги із максимумами 1024-1021, 975-958 і 916 см^{-1} пов'язані з коливаннями OH -груп, а смуги 802 і 750 см^{-1} – з коливаннями атомів $\text{Al}-\text{O}$ -зв'язку [393].

В ІЧ-спектрах пірогенного Al_2O_3 , знятих на спектрофотометрі SPECORD M80, в діапазоні $1000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ реєструються широкі розмиті смуги. Дані смуги є результатом накладання ряду смуг, які належать кристалічним модифікаціям Al_2O_3 , що входять до складу оксидного матеріалу (рис. 6.5). В ІЧ-спектрі зразка 4 фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляється смугами з максимумами в околі 632, 584 і 456 см^{-1} . Низькотемпературним кристалічним модифікаціям у спектрі пірогенного матеріалу відповідають смуги 875, 824, 735, 708 і 573 см^{-1} . Смуга при 916 см^{-1} свідчить про присутність гідроксидної фази $\text{Al}(\text{OH})_3$. Малоінтенсивна смуга в околі 1088 см^{-1} , яка належить асиметричним коливанням атомів у тетраедрах SiO_4 , характеризує наявність домішок кремнезему у досліджуваному матеріалі.

Смуга малої інтенсивності при $1636\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ зумовлена деформаційними коливаннями адсорбованих молекул води.

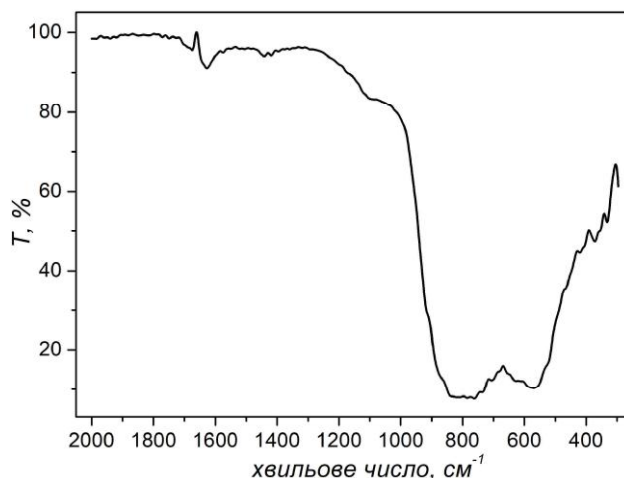


Рис. 6.5. ІЧ-спектр пірогенного Al_2O_3 .

За даними термогравіметричних досліджень (дериватограф Q-1500D, фірма МОМ, Угорщина; швидкість нагрівання 10 град/хв) у всіх зразках пірогенного Al_2O_3 вміст адсорбованої води, яка видаляється при нагріванні до 110°C , становить $1,5 - 1,7\%$ (табл. 6.1). Особливістю зразка 4, який містить у своєму складі фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, є те, що він є найбільш гідратованим порівняно з іншими високодисперсними зразками. У зразку 1, який не містить фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, у вказаних в табл. 6.1 температурних діапазонах вилучається відповідно $1,0$ та $1,2\%$ води.

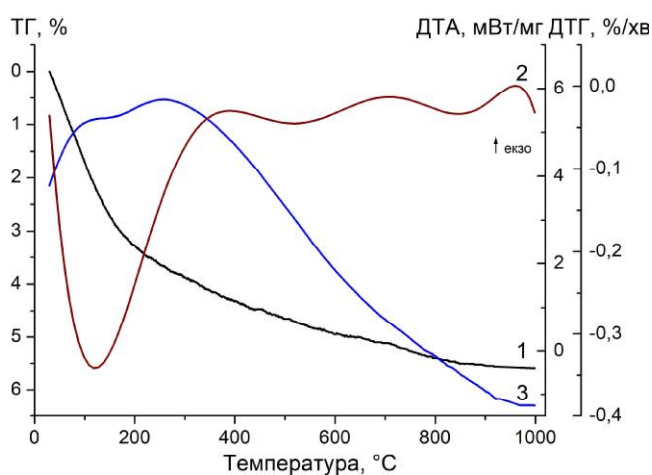


Рис. 6.6. ТГ (1), ДТГ (2) і ДТА (3) залежності дослідного зразка 4.

Екзотермічний ефект в діапазоні температур $400\text{--}1000^\circ\text{C}$, який реєструється на ДТА-залежностях всіх дослідних зразків Al_2O_3 , має максимуми за температури $200\text{--}330^\circ\text{C}$ (рис. 6.6, крива 3). Вказаний ефект зумовлений зменшенням вільної енергії частинок за рахунок їх структурної перебудови.

6.2. Електрохімічне впровадження йонів літію в оксид алюмінію

Низька електропровідність більшості оксидів металів [393], зокрема і оксиду алюмінію, обмежує їх застосування в електрохімічних джерелах струму. Під час формування електродів порошкові оксиди металів змішують із струмопровідними добавками: дрібнодисперсним графітом, ацетиленовою сажею, порошками нікелю, срібла та міді [394, 395]. Проте, надати електропровідності всій поверхні оксидного матеріалу у такий спосіб неможливо, оскільки її набуває тільки та частина поверхні частинок, яка контактує із струмопровідною добавкою.

Тому подальшим завданням було дослідити електропровідні властивості пірогенного оксиду алюмінію, в якому фрактальне мереживо аерогелю сформоване з частинок розміром 20-45 нм, і композиційного матеріалу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, отриманого нашаруванням на частинки пірогенного продукту суцільного вуглецевого покриття, а також з'ясувати енергетичну спроможність ЛДС з катодами, виготовленими на основі композиційного матеріалу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ і механічної суміші пірогенного оксиду алюмінію з ацетиленовою сажею.

Для формування катодів на основі оксиду алюмінію був обраний пірогенний Al_2O_3 з питомою поверхнею $107 \text{ м}^2/\text{г}$ і насипною густиною 80 г/літр (зразок 4, табл. 6.1) [396, 397].

Катод $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C1}$ формувався механічним змішуванням Al_2O_3 з ацетиленовою сажею та тефлоновим порошком (зв'язуючий агент) у масовому відсотковому співвідношенні 78 : 18 : 4.

Для нанесення на поверхню частинок Al_2O_3 вуглецевого покриття було використано 2 способи.

У першому випадку порошковий матеріал спочатку зволожували розчином полівінілового спирту, нагрівали 2 год за температури $180\text{-}220^\circ\text{C}$, а потім прожарювали 1 год в атмосфері аргону за температури $500\text{-}650^\circ\text{C}$ і впродовж такого ж часу за температури 850°C . Масовий вміст вуглецевої

фази у композиційному матеріалі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C2}$ становив 18 %.

У другому випадку застосовували методику, аналогічну для отримання композиту $\text{SiO}_2\text{-C}$ (пункт 5.3), де вуглецеву компоненту у композиті одержували термолітичним розкладом D-лактози $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Масове співвідношення між оксидом алюмінію і вуглецем в отриманому композиті $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C3}$ становило 82 %:18 %.

Зазначимо, що під час формування електродів на основі композитів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C2}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C3}$ струмопровідну добавку не використовували, застосовуючи тільки тефлон у кількості 4 мас. %.

Щоб з'ясувати, як технологія формування матеріалів впливає на їх електропровідні властивості, було знято імпедансні годографи $Z'' = f(Z')$ на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab PGSTAT / FRA-2 (ECOCHEMIE, Нідерланди).

Як видно з рис. 6.7, діаграми Найквіста вихідного оксиду алюмінію та композитів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C2}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C3}$ суттєво відрізняються як за формою, так і за величиною дійсного та уявного опорів, що вказує на різні механізми поширення синусоїдального сигналу через досліджувані системи та приналежність отриманих матеріалів до різних класів щодо їх провідних властивостей.

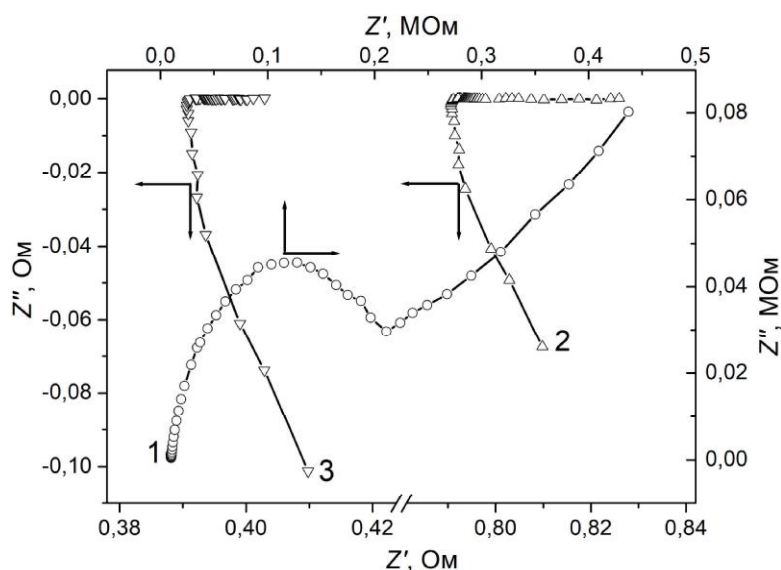


Рис. 6.7. Діаграми Найквіста пірогенного Al_2O_3 (1) та композитів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C2}$ (2) і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C3}$ (3).

Зокрема, для пірогенного оксиду алюмінію діаграма Найквіста є типовою для полідисперсних діелектричних чи напівпровідникових матеріалів із низькою питомою провідністю [293], в яких поширення сигналу відбувається як по межах між частинками, так і через саму частинку. У високо- та середньочастотній ділянці діаграма має вигляд деформованого півкола; низькочастотна ділянка являє собою пряму лінію, нахил якої до дійсної осі є меншим за 45° .

Подальший аналіз годографів проводився шляхом підбору ЕЕС, що являє собою спрощену модель реальних процесів в досліджуваній системі, які створюють опір електричному струму. Оскільки пірогенний оксид алюмінію являє собою ансамбль мікродисперсних частинок із високою питомою поверхнею, а отже і розвиненою межею розділу фаз, то, очевидно, це повинно відбиватися і в елементах схеми. Зокрема, для вказаної діаграми була підібрана ЕЕС (рис. 6.8 а), в якій елемент R_1 відображає опір підвідних проводів, контактів та межі розділу метал-зразок, ланка $CPE_2 \parallel R_2$ відповідає за передачу сигналу через міжзеренні бар'єри, $CPE_3 \parallel R_3$ – передачу сигналу в об'ємі частинок, елемент CPE_3 описує дифузійні обмеження в системі. Оскільки процеси поширення сигналу по міжзеренних межах і в об'ємі частинок є частотно нерозділеними (на це вказує деформована дуга), тобто описуються близькими за значеннями постійними часу $\tau = R C$, то існує певна складність в однозначному визначенні параметрів схеми. У запропонованій моделі значення опору R_1 становить близько 9700 Ом. Елемент CPE_2 , який характеризує міжзеренну ємність, має значення 2,71 мкФ, а електричний опір цієї ділянки становить 177,5 кОм. Параметри, які характеризують об'єм частинки, у порівнянні з параметрами міжчастинкових меж, є меншими. Зокрема, $CPE_3 = 0,69$ мкФ, а $R_3 = 30,1$ кОм.

Зовсім інша картина спостерігається для композитів Al_2O_3 -C2 і Al_2O_3 -C3. Якісний вигляд діаграм Найквіста (рис. 6.7, криві 2 і 3) для даного зразка вказує на те, що його можна віднести до матеріалів з електронним типом провідності. Характерною особливістю частотної поведінки опорів є перехід

значень уявного опору Z'' з від'ємної півплощини в додатну, що свідчить про переважання індуктивної поведінки над ємнісною в діапазоні частот $f = 10^5$, 400 Гц. За $f < 400$ Гц величина Z'' набуває достатньо малих значень, які не перевищують 1 мОм. Значення дійсного опору Z' практично не залежить від частоти і становить близько 0,8 та 0,39 Ом для композиту Al_2O_3 -C2 і Al_2O_3 -C3 відповідно. Проведений аналіз дав можливість побудувати еквівалентну схему для даних композитів (рис. 6.8, б), в якій послідовно до елементу постійної фази CPE_1 підключено опір R_1 . Зазначимо, що імпеданс елемента CPE розраховують за формулою $Z_{CPE} = CPE_T (j\omega)^{-CPE_P}$, де параметр CPE_P враховує фазове відхилення і, відповідно, тип процесу, що моделюється. Для даного випадку значення $CPE_P \gg -0,8$, що вказує на індуктивний характер елемента CPE_1 . Значення CPE_T становить 0,1 та 0,2 мкГн, а опір R_1 0,79 та 0,4 Ом для композиту Al_2O_3 -C2 і Al_2O_3 -C3 відповідно. Таким чином, можна стверджувати, що модифікація оксиду алюмінію вуглецем створює на поверхні частинок оксиду струмопровідний шар, який, в першу чергу, дозволяє зменшити на декілька порядків значення опору матеріалу, і, по-друге, за допомогою якого відбувається передача сигналів між електродами конденсаторної системи, минаючи об'єм частинки (так званий приповерхневий механізм провідності).

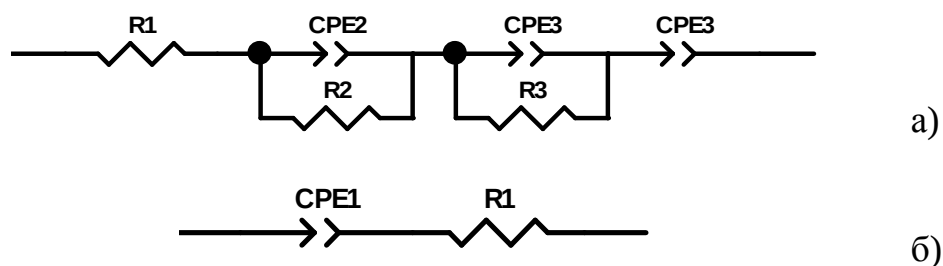


Рис. 6.8. ЕЕС для діаграм Найквіста, отриманих для пірогенного Al_2O_3 (а) та композитів Al_2O_3 -C2 і Al_2O_3 -C3 (б).

Істотна відмінність діаграм Найквіста зумовлюватиме і різницю між питомою електропровідністю матеріалів. Величина повної питомої електропровідності, розрахована згідно методики, наведеної у попередніх

розділах, відповідно рівна $3,18$ і $12,55 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ для композитів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C2}$ і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C3}$, що на 6 порядків вище значення електропровідності для пірогенного Al_2O_3 – $4,3 \text{ мкОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Для зразка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C1}$ значення питомої електропровідності становить $0,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, що значно менше, ніж для композитних матеріалів. Основною причиною такої відмінності є утворення шарів вуглецю (графену) на поверхні частинок пірогенного оксиду алюмінію в процесі синтезу композитів, які і обумовлюють збільшення його електропровідності. Таким чином, карбонізація частинок пірогенного оксиду алюмінію дозволяє не тільки підвищити його питому електропровідність, але й за рахунок цього уникнути використання струмопровідної добавки під час виготовлення електродів для ЛДС на його основі.

Сформовані на основі трьох катодів ЛДС піддавалися гальваностатичному розряду за густини струму 40 мкА/см^2 на приладі TIONiT P2.00-xx (Україна). Із розрядних кривих (рис. 6.9) розраховувалися значення ступеня впровадження x , питомої ємності C_n та питомої енергії E_n ЛДС (табл. 6.2).

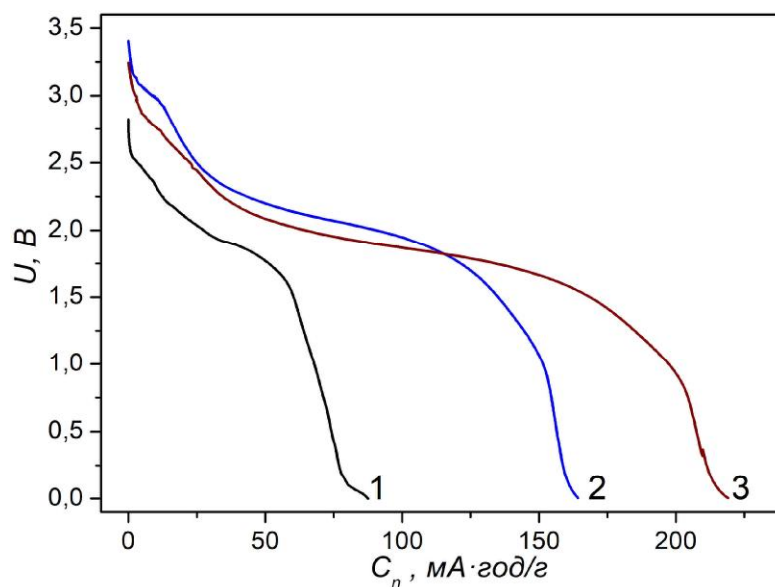


Рис. 6.9. Розрядні криві ЛДС на основі катодів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C1}$ (крива 1), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C2}$ (2) і $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C3}$ (3).

Як слідує з отриманих результатів, нашарування вуглецю на частинки оксиду алюмінію не тільки підвищує електрохімічний потенціал системи

Li | Al₂O₃-C2(3) з 2,8 В до 3,4 В, але й зумовлює зростання питомої ємності ЛДС в 1,9 (для композиту Al₂O₃-C2) та 2,5 рази (для композиту Al₂O₃-C3) по відношенню до джерела живлення, сформованого на основі катоду Al₂O₃-C1. Більш ніж у 2 рази зростає також питома енергія сформованих ЛДС.

Таблиця 6.2

Розрядні характеристики ЛДС на основі оксиду алюмінію

Матеріал катоду	x	C_n , мА·год/г	E_n , Вт·год/кг
Al ₂ O ₃ -C1	0,33	86	138
Al ₂ O ₃ -C2	0,63	164	322
Al ₂ O ₃ -C3	0,84	219	387

На розрядних кривих простежуються декілька інтервалів впровадження йонів літію, які відповідають за формування сполук впровадження Li_xAl₂O₃ і ПТШ. Останній процес є наслідком побічних електрохімічних реакцій на межі розділу фаз електроліт / катод.

Для ідентифікації електрохімічних процесів, які відбуваються не тільки під час першого розряду, але й при його циклюванні, були отримані циклічні вольтамперограми досліджуваних зразків в діапазоні потенціалів НВК (напруга відкритого кола) ... 0,05 В на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab PGSTAT (швидкість сканування 0,5 мВ/с).

Як видно з рис. 6.10 та даних табл. 6.3, процес електрохімічного впровадження йонів літію в досліджувані матеріали характеризується значною втратою ємності на першому заряд/розрядному циклі. Циклічні вольтамперограми для трьох циклів характеризуються вираженою несиметричністю відносно нульового струму ($I = 0$), а також відмінністю в кількості пропущеного заряду під час анодної і катодної поляризації. Даний факт свідчить про формування в процесі розряду/заряду проникливого для йонів літію пасивуючого покриття, основна частка якого формується під час першого розряду. Крім цього, під час першого розряду для всіх матеріалів на кривій реєструється інтенсивний розмитий пік в околі напруги 0,44 В, який, ймовірно, відповідає утворенню нестехіометричних сполук Li_xAl₂O₃.

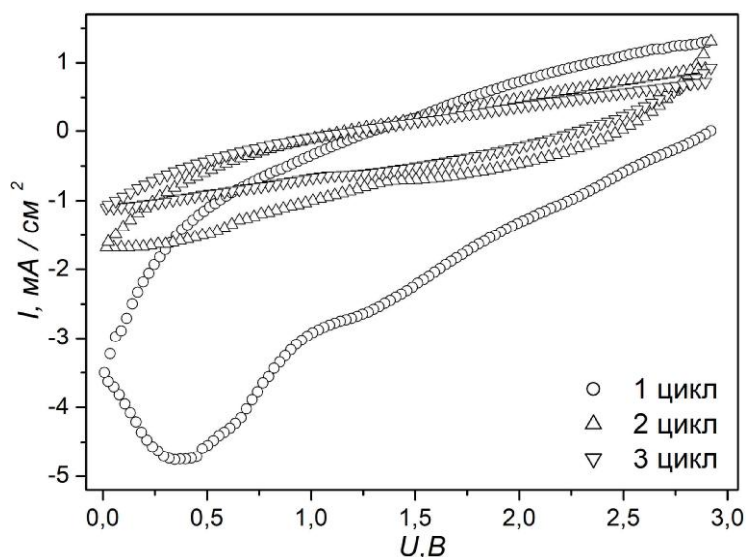


Рис. 6.10. Циклічні вольтамперограми ЛДС на основі катоду $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C2}$.

Таблиця 6.3

Кількість заряду у процесах інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію в дослідні зразки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$

Зразок	1 цикл		2 цикл		3 цикл	
	Q^- , Кл	Q^+ , Кл	Q^- , Кл	Q^+ , Кл	Q^- , Кл	Q^+ , Кл
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C1}$	2,87	0,33	0,85	0,28	0,56	0,22
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C2}$	2,64	0,39	0,94	0,35	0,61	0,29
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C3}$	2,23	0,46	1,12	0,43	0,72	0,41

Характерно, що запропонована методика формування вуглецевого покриття на поверхні частинок пірогенного Al_2O_3 дозволяє зменшити необоротну ємність та збільшити кулонівську ефективність (Q^+ / Q^-) електрохімічної системи по відношенню до ЛДС, сформованого на основі катоду $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C1}$.

У даному розділі встановлено, що пірогенний метод отримання високодисперсного Al_2O_3 , в основі якого лежить спалювання пари AlCl_3 у воднево-повітряному полум'ї, видалення зкоагульованих частинок із газового потоку та їх очищення від адсорбованих молекул Cl_2 і HCl , забезпечує утворення аерогелевидного продукту з питомою поверхнею 86-107 $\text{m}^2/\text{г}$, в якому фрактальне мереживо аерогелю формується з частинок розміром 15-45 нм.

Контактування пари AlCl_3 із компонентами високотемпературного середовища на початковій стадії забезпечує утворення координаційно насичених гідрокомплексів $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, з яких за рахунок конденсації формуються частинки аморфного гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Подальше структурне впорядкування і послідовні фазові перетворення забезпечують утворення кристалічних фаз Al_2O_3 у порошковому матеріалі.

З'ясовано, що за температури полум'я 1200°C формується порошковий матеріал, в якому реєструється присутність фаз χ -, γ -, δ - та θ - Al_2O_3 . Домінуючими фазами у матеріалі, синтезованому за температури 1320°C , є γ -, δ -, θ - і α - Al_2O_3 .

Запропонована технологія нашарування вуглецевого компонента із лактози на поверхню наночастинок пірогенного оксиду алюмінію дозволила збільшити в 70 і 4 рази питому електропровідність композитного матеріалу Al_2O_3 -C та в 2,5 і 1,3 рази питому ємність ЛДС, сформованих відповідно на основі механічної суміші Al_2O_3 -ацетиленова сажа та композиту Al_2O_3 -C, в якому як вуглецевий прекурсор використали розчин полівінілового спирту.

Література до розділу

293, 374-397.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі проведено цілісне дослідження взаємозв'язку між умовами отримання, структурно-морфологічними, електропровідними властивостями турбостратного вуглецю і композитів із наноксидів кремнію і алюмінію, встановлено їх вплив на питомі енергетичні параметри літєвих джерел струму та електрохімічних конденсаторів з електродами на основі отриманих матеріалів.

1. З'ясовано, що структура ПВМ, отриманих методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини, на першому структурному рівні утворена масовими фрактальними агрегатами, що сформовані з первинних вуглецевих нанокластерів розміром 3,0-4,8 нм, і поверхневими фрактальними агрегатами. Ріст температури карбонізації зумовлює зменшення розмірності масових фракталів ($D_v = 2,65-2,00$) і збільшення розмірності поверхневих фракталів ($D_s = 2,10-2,60$) із одночасним зменшенням поверхневої фрактальної розмірності відкритої пористої структури ($D_s = 2,57-2,17$), що вказує на формування гладкої (нефрактальної) поверхні.

2. Встановлено, що збільшення температури карбонізації від 600 до 1100°C призводить до зменшення частки відкритих пор у ПВМ від 100 до 3,5 % за рахунок збільшення ступеня графітизації матеріалів. З цієї ж причини питома електропровідність матеріалів збільшується на 6 порядків, досягаючи максимуму $173 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 1100°C.

3. Процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ пов'язаний з формуванням поверхневого твердотілого шару, який відповідає фазі LiF з кубічною симетрією (просторова група $Fm\bar{3}m$), і нестехіометричних сполук впровадження Li_xC . Значення питомої ємності ЛДС на першій стадії корелює з величиною питомої поверхні матеріалу, а на другій – із розмірами нанокластерів, з яких він сформований. При цьому величина коефіцієнта дифузії знаходиться в діапазоні $D = 10^{-8}-10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$

($0 < x < 0,078$) і при повному літіюванні вуглецевого електроду становить $4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$.

4. Карбонізовані матеріали, одержані термічним розкладом моно(ди)-сахаридів в інертній атмосфері за температури 230-355°C, при подальшому нагріванні до температури 1000°C втрачають 55-75 % своєї маси, що пов'язано з утворенням в матеріалі карбіноїдних кластерів $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$ (66 а.о.м.), C_5HO_2 або $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (93 а.о.м.), $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ або C_9H_2 (110 а.о.м.), які при нагріванні відокремлюються від вуглецевої матриці і переходять у газову фазу. Максимальна інтенсивність сублімаційного процесу реєструється за температури 270-280°C.

5. Встановлено, що термоокиснююча активація карбонізованих матеріалів на основі моно(ди)сахаридів шляхом прожарювання за температур 800 і 1000°C у герметичному керамічному контейнері, в якому встановлюється автотермічний режим дифузійного проникнення в об'єм контейнера молекул атмосферного кисню та зворотного виходу продуктів окиснення, забезпечує зростання у 2-14 разів питомої поверхні та в 1,5-7 разів об'єму пор. Текстура матеріалу, одержаного із лактози, сформована з пластівчастих кристалітів товщиною $\sim 0,4 \text{ нм}$ і розміром пелюсток 0,4-5 нм, що забезпечує їм найвище значення питомої електропровідності ($147,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) за температури активації 1000°C. Текстура вуглецю з глюкози і сахарози сформована переважно з кристалітів, які близькі за формою до глобул і мають розмір 2,4-3 нм.

6. З'ясовано, що питома ємність електрохімічних конденсаторів (94-160 Ф/г), сформованих на основі вуглеців із моно(ди)сахаридів, задовільно корелює із величиною питомої поверхні і загальним об'ємом пор матеріалу та забезпечується формуванням ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт, а накопичення ємності за рахунок редокс-реакцій чи псевдоємності відсутнє. Термохімічна активація ПВМ на основі лактози пороутворюючим агентом КОН дозволяє підвищити на 11 % значення питомої ємності ЕК за рахунок збільшення в 2,2 рази питомої поверхні матеріалу та зменшити на 15 % його

внутрішній опір завдяки росту у 2,8 рази питомої електропровідності вихідного матеріалу.

7. Запропоновано механізм розкладу дев'ятиводного нітрату алюмінію в діапазоні температур 20-1200°C. Встановлено, що за температури вище 210°C аморфна та кристалічна фази беміту сформовані з глобул діаметром 6-10 нм, причому аморфна структура глобул містить хаотично об'єднані мономерні алюмокисневі ланцюжки – $\text{AlOH}-\text{O}-\text{AlOH}-$. Зростання температури прожарювання прекурсору від 350 до 525°C сприяє формуванню мезопористого гідроксидоксиду алюмінію з розміром пор 2,4-4,9 нм та об'ємом пор 0,138 $\text{см}^3/\text{г}$. Прожарювання прекурсору за температури 850°C забезпечує утворення мезопористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з розміром пор 5,0 нм і об'ємом пор 0,084 $\text{см}^3/\text{г}$. Одержаний за температури 1100°C $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ має неоднорідну пористу структуру і містить мезопори розміром 8-40 нм та об'ємом 0,070 $\text{см}^3/\text{г}$.

8. Запропоновано спосіб отримання синтетичного ПВМ з використанням лактози (як прекурсору) та мезопористого гідроксиду алюмінію AlOOH (як темплати) в результаті термодеструкції дев'ятиводного нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. З'ясовано, що питома поверхня та об'єм пор синтезованого зразка при співвідношенні $\text{C} : \text{AlOOH} = 1:1$ зростають відповідно в 3,4 і 7 разів по відношенню до вихідного матеріалу, а частка мезопор становить 85 %. Електрохімічний конденсатор, сформований на основі мезопористого вуглецю, демонструє на 8 % меншу ємність при розрядному струмі 10 мА на відміну від конденсатора на основі вуглецю із лактози, проте за рахунок розвиненої мезопористої структури дозволяє розрядження струмами до 200 мА.

9. Запропоновано спосіб формування структури композиційного матеріалу $\text{SiO}_2\text{-C}$, який полягає у нашаруванні вуглецевого компоненту із лактози (як прекурсору) у вигляді пластівчастих листків розміром $0,4 \times 5,0$ нм на поверхню наночастинок кремнезему. Одержані вказаним способом композити володіють мезопористою структурою, в якій домінують

пори розміром 6-12 нм, частка яких перевищує 80 %. Встановлено, що при 20 %-му вмісті вуглецевої компоненти у композиті $\text{SiO}_2\text{-C}$ за рахунок формування на поверхні наночастинок кремнезему одно-двохшарового вуглецевого покриття досягається найвище значення питомої ємності ЛДС 1757 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ за густини струму $C/20$.

10. З'ясовано, що пірогенний метод одержання високодисперсного Al_2O_3 , який включає спалювання пари AlCl_3 у воднево-повітряному полум'ї, вилучення із газового потоку зкоагульованих частинок та їх очищення від адсорбованих молекул HCl і Cl_2 , забезпечує утворення аерогелевидного продукту з питомою поверхнею 86-107 $\text{m}^2/\text{г}$, в якому фрактальне мереживо аерогелю сформоване з частинок розміром 15-45 нм. При контактуванні пари AlCl_3 з компонентами високотемпературного середовища спочатку формуються координаційно насичені гідрокомплекси $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, з яких внаслідок конденсації формуються частинки аморфного гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Подальше структурне впорядкування та послідовні фазові перетворення забезпечують утворення у порошковому матеріалі кристалічних фаз Al_2O_3 .

11. Технологія нашарування вуглецевого компоненту із лактози на поверхню наночастинок пірогенного оксиду алюмінію дозволила збільшити в 4 рази питому електропровідність композитного матеріалу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ та в 1,3 рази питому ємність ЛДС, по відношенню до композиту $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, в якому як вуглецевий прекурсор використано розчин полівінілового спирту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. Москва, 1984. 253 с.
2. Фиалков А.С. Углерод в химических источниках тока. *Электрохимия*. 2000. Т. 36. № 4. С. 389–413.
3. Herold A. Recherches sur les composes d'insertion du graphite. *Bulletin de la societe chimique de france*. 1955. V. 7. № 8. P. 999–1012.
4. Guérard D., Hérold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon*. 1975. V. 13. № 4. P. 337–345.
5. Besenhard J.O. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and NR_4 -graphite intercalation compounds in organic electrolytes. *Carbon*. 1976. V. 14. № 2. P. 111–115.
6. Armand M. Intercalation electrodes: in D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C.H. Steele. *Materials for advanced batteries*. New York, 1980. P. 145–161.
7. Dey A.N., Sullivan B.P. The electrochemical decomposition of propylene carbonate on graphite. *J. Electrochem. Soc.* 1970. V. 117. № 2. P. 222–224.
8. Arakawa M., Yamaki J. The cathodic decomposition of propylene carbonate in lithium batteries. *J. Electroanal. Chem.* 1987. V. 219. № 1–2. P. 273–280.
9. Basu S. Early studies on anodic properties of lithium intercalated graphite. *J. Power Sources*. 1999. V. 81–82. P. 200–206.
10. Yazami R., Touzain Ph. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *J. Power Sources*. 1983. V. 9. № 3. P. 365–371.
11. Patent US 4668595 A USA. Secondary battery. Publ. 26.05.87.
12. Nagura T., Tozawa K. Lithium ion rechargeable battery. *Progress in Batteries and Solar Cells*. 1990. V. 9. P. 209–216.

13. Fong R., Sacken von U., Dahn J.R. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells. *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 7. P. 2009–2013.
14. Yamanura J., Ozaki Y., Morita A., Ohta A. High voltage, rechargeable lithium batteries using newly-developed carbon for negative electrode material. *J. Power Sources.* 1993. V. 43. № 1–3. P. 233–239.
15. Yazami R., Touzain Ph., Bonnetain L. Generateurs electrochimiques lithium/composes d'insertion du graphite avec FeCl_3 , CuCl_3 , MnCl_2 et CoCl_2 . *Synthetic Met.* V. 7. № 3–4. P. 169–176.
16. Kanno R., Takeda Y., Ichikawa T., Nakanishi K., Yamamoto O. Carbon as negative electrodes in lithium secondary cells. *J. Power Sources.* 1989. V. 26. № 3–4. P. 535–543.
17. Mohri M., Yanagisawa N., Tajima Y., Tanaka H., Mitate T., Nakajima S., Yoshida M., Yoshimoto Y., Suzuki T., Wada H. Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode. *J. Power Sources.* 1989. V. 26. № 3–4. P. 545–551.
18. Patent US 4959281 A. USA. Non aqueous electrolyte cell. Publ. 25.09.90.
19. Sekai K., Azuma H., Omaru A., Fujita S., Imoto H., Endo T., Yamaura K., Nishi Y., Mashiko S., Yokogawa M. Lithium-ion rechargeable cells with LiCoO_2 and carbon electrodes. *J. Power Sources.* 1993. V. 43. № 1–3. P. 241–244.
20. Alamgic M., Zuo Q., Abraham K.M. The behavior of carbon electrodes derived from poly (p-phenylene) in polyacrylonitrile-based polymer electrolyte cells. *J. Electrochem. Soc.* 1994. V. 141. P. L143–L144.
21. Xue J.S., Dahn J.R. Dramatic effect of oxidation on lithium insertion in carbons made from epoxy resins. *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. P. 3668–3677.
22. Zheng T., Zhong Q., Dahn J.R. High-capacity carbons prepared from phenolic resin for anodes of lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. P. L211–L214.

23. Tokumitsu K., Mabuchi A., Fujimoto H., Kasuh T. Charge / discharge characteristics of synthetic carbon anode for lithium secondary battery. *J. Power Sources*. 1995. V. 54. P. 444–447.
24. Sato K., Noguchi M., Demachi A., Oki N., Endo M. A mechanism of lithium storage in disordered carbons. *Science*. 1994. V. 264. P. 556–558.
25. Fey G.T.-K., Chen C.-L. High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice husk. *J. Power Sources*. 2001. V. 97–98. P. 47–51.
26. Abraham K.M. Intercalation positive electrodes for rechargeable sodium cells. *Solid state ionics*. 1982. V. 7. № 3. P. 199–212.
27. Fitzer E., Köchling K.-H., Boehm H.P., Marsh H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. *Pure Appl. Chem*. 1995. V. 67. № 3. P. 473–506.
28. Мошников В.А., Александрова О.А. Новые углеродные материалы: учеб. пособие. Санкт-Петербург, 2008. 92 с.
29. Franklin R.E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*. 1951. V. 209. № 1097. P. 196–218.
30. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. Москва, 1970. 318 с.
31. Mattson J.S., Mark H.B. Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution. New York, 1971. 237 p.
32. Канкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. Москва, 1974. 375 с.
33. Чеканова В.Д., Фиалков А.С. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение. *Успехи химии*. 1971. Т. 40. № 5. С. 777–805.
34. Касаточкин В.И. Структурная химия углерода и углей. Москва, 1969. 306 с.
35. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Чесноков Н.В. Получение пористых углеродных материалов высокоскоростным нагревом и предварительной химической модификацией антрацитов. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. № 13. С. 521–529.

36. Inagaki M. Carbon materials – structure, texture and intercalation. *Solid State Ionics*. 1996. V. 86–88. P. 833–839.

37. Ostafiychuk B.K., Rachiy B.I., Budzulyak I.I., Berkeshchuk M.V. Obtaining of nanoporous carbon from coconut shell and its properties. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials: X International conference ICHMS'2007*. (Sudak, 22-28 September 2007). Sudak, 2007. P. 438–441.

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

39. Будзуляк И.М., Магомета О.Д., Миронюк И.Ф. Исследование термохимических превращений в процессе получения и модификации нанопористого углерода. *New electrical and electronic technologies and their Industrial Implementation: V-th International conference NEET'2007*. (Zakopane, Poland, 12-15 June 2007). Zakopane, 2007. P. 52.

40. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 518 с.

41. Мерена Р.И. Рачий Б.И., Магомета О.Д. Влияние химической обработки на свойства активированных углеродных материалов. *Наноструктурные материалы-2008: Первая международная научная конференция НАНО-2008*. (Минск, Беларусь, 22-25 апреля 2008). Минск, 2008. С. 376.

42. Ван дер Плас Т. Текстура и химия поверхности углеродных тел. В кн.: *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов*. Москва, 1973. С. 436–481.

43. Dubinin M.M. Chemistry and physics of carbon. New York, 1966. V. 2. P. 251-256.

44. Шпак А.П., Черемской П.Г., Куницкий Ю.А., Соболев О.В. Кластерные и наноструктурные материалы. Киев, 2005. 516 с.

45. Дубинин М.М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. Москва, 1965. 115 с.

46. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва, 1984. 306 с.
47. Хрущева Е.И., Тарасевич М.Р. Развитие электрохимического метода определения площади поверхности металлов. *Успехи химии*. 1978. Т. 47. № 5. С. 804–818.
48. Шпак А.П., Дзязько Ю.С., Мокроусова Е.Р., Вольфович Ю.М., Никольская Н.Ф., Куницкий Ю.А., Беяков В.Н. Исследование многоуровневой нано- и микропористой структуры лабильной матрицы биогенного происхождения. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2010. Т. 8. № 3. С. 727–740.
49. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Ленинград, 1988. 177 с.
50. Дубинин М.М. К проблеме поверхности и пористости адсорбентов. *Изв. АН СССР. Серия хим.* 1974. № 5. С. 996–1011.
51. Дубинин М.М. Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами. Москва, 1956. 230 с.
52. Дубинин М.М., Исирикян А.А. Микропористые структуры углеродных адсорбентов. *Изв. АН СССР. Серия хим.* 1980. № 1. С. 13–17.
53. Дрибинский А.В., Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А. Исследование структуры и капиллярных свойств углеродных материалов. Влияние различных обработок угля. *Электрохимия*. 1985. Т. 21. № 9. С. 1252–1255.
54. Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*. 1995. V. 270. № 5236. P. 590–593.
55. Dahn J.R. Phase diagram of Li_xC_6 . *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. № 17. P. 9170–9177.
56. Ohzuku T., Iwakoshi Y., Sawai K. Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell. *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. № 9. P. 2490–2498.

57. Inaba M., Yoshida H., Ogumi Z. In situ Raman study of electrochemical lithium insertion into mesocarbon microbeads heat-treated at various temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. № 8. P. 2572–2578.
58. Dahn J.R., Sleigh A.K., Shi H., Reimers J.N., Zhong Q., Way B.M. Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon. *Electrochim. Acta.* 1993. V. 38. № 9. P. 1179–1191.
59. Tatsumi K., Iwashita N., Sakaebe H., Shioyama H., Higuchi S., Mabuchi A., Fujimoto H. The influence of the graphitic structure on the electrochemical characteristics for the anode of secondary lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 3. P. 716–720.
60. Mabuchi A., Tokumitsu K., Fujimoto H., Kasuh T. Charge-discharge characteristics of the mesocarbon microbeads heat-treated at different temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 4. P. 1041–1046.
61. Inaba M., Fujikawa M., Abe T., Ogumi Z. Calorimetric study on the hysteresis in the charge-discharge profiles of mesocarbon microbeads heat-treated at low temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. № 11. P. 4008–4012.
62. Tokumitsu K., Fujimoto H., Mabuchi A., Kasuh T. High capacity carbon anode for Li-ion battery: A theoretical explanation. *Carbon.* 1999. V. 37. № 10. P. 1599–1605.
63. Takami N., Satoh A., Ohsaki T., Kanda M. Large hysteresis during lithium insertion into and extraction from high-capacity disordered carbons. *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. № 2. P. 478–482.
64. Zheng T., McKinnon W.R., Dahn J.R. Hysteresis during lithium insertion in hydrogen-containing carbons. *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 43. № 7. P. 2137–2145.
65. Jiang Z., Alamgir M., Abraham K.M. The electrochemical intercalation of Li into graphite in Li / polymer electrolyte / graphite cells. *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 2. P. 333–340.
66. Gakkai T.Z., Kagoubutu K.S. Graphite intercalation compounds. Tokyo, 1990. 91 p.

67. Patent 1769661 Japanese. Graphite / Li in nonaqueous solvents. Publ. 18.06.1981.
68. Kambe N., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Basu S. Intercalate ordering in first stage graphite-lithium. *Mater. Sci. Eng.* 1979. V. 40. № 1. P. 1–4.
69. Sato K., Noguchi M., Demachi A. Mechanism of lithium storage in disordered carbons. *Science*. 1994. V. 264. № 5158. P. 556–558.
70. Zheng T., Liu Y., Fuller E.W., Tseng S., von Sacken U., Dahn J.R. Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials. *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 8. P. 2581–2590.
71. Liu Y., Xue J.S., Zheng T., Dahn J.R. Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins. *Carbon*. 1996. V. 34. № 2. P. 193–200.
72. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors. New York, 1999. 698 p.
73. Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. № 9. С. 1043–1068.
74. Beguin F, Frackowiak E. Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. Boca Raton, 2010. 532 p.
75. Beguin F, Frackowiak E. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. Berlin, 2013. 568 p.
76. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М. Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17. № 2. С. 262–268.
77. Wei L., Yushin G. Electrical double layer capacitors with sucrose derived carbon electrodes in ionic liquid electrolytes. *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 4072–4079.
78. Wei L., Sevilla M., Fuertes A.B., Mokaya R., Yushin G. Hydrothermal carbonization of abundant renewable natural organic chemicals for high-performance supercapacitor electrodes. *Adv. Energy Mater.* 2011. V. 1. P. 356–361.

79. Balathanigaimani M.S., Shim W.G., Lee M-J., Kim C., Lee J-W., Moon H. Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 868–871.
80. Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Khosla K., Zhu Z.H., Lu G.Q. Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. *J. Power Sources.* 2010. V. 195. P. 912–918.
81. Xu B., Chen Y.F., Wei G., Cao G.P., Zhang H., Yang Y.S. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 124. P. 504–509.
82. Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q. Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 1594–1597.
83. Wang R, Wang P.Y., Yan X. B., Lang J.W., Peng C, Xue Q.J. Promising porous carbon derived from celtuce leaves with outstanding supercapacitance and CO₂ capture performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. P. 5800–5806.
84. Lee S.G., Park K.H., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. Performance of electrochemical double layer capacitors using highly porous activated carbons prepared from beer lees. *J. Ind. Eng. Chem.* 2011. V. 7. P. 450–454.
85. Elmouwahidi A., Zapata-Benabith Z., Carrasco-Marin F., Moreno-Castilla C. Activated carbons from KOH activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresour. Technol.* 2012. V. 111. P. 185–190.
86. Chun S-E., Whitacre J.F. The evolution of electrochemical functionality of carbons derived from glucose during pyrolysis and activation. *Electrochim. Acta.* 2012. V. 60. P. 392–400.

87. Wei L., Sevilla M., Fuertes A.B., Mokaya R., Yushin G. Polypyrrole-derived activated carbons for highperformance electrical double-layer capacitors with ionic liquid electrolyte. *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 22. P. 827–834.
88. Nakagawa H., Shudo A., Miura K. High-capacity electric double-layer capacitor with high-densityactivated carbon fiber electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 38-42.
89. Ugarte D. Onion-like graphitic particles: in Endo M., Iijima S., Dresselhaus M.S. Carbon Nanotubes. Oxford, 1996. P. 163–167.
90. Cambaz Z.G., Yushin G., Osswald S., Mochalin V., Gogotsi Y. Noncatalytic synthesis of carbon nanotubes and graphene on SiC. *Carbon.* 2007. V. 46. P. 841–849.
91. Kusunoki M., Rokkaku M., Suzuki T. Epitaxial carbon nanotube film self-organized by decomposition of silicon carbide. *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. P. 2620–2622.
92. Huczko A., Osica M., Bystrzejewsk M., Lange H., Cudzilo S., Leis J., Arulepp M Characterization of 1-D nano SiC-derived nanoporous carbon. *Phys. Status Solidi B.* 2007. V. 244. P. 3969–3972.
93. Chmiola J., Yushin G., Dash R., Gogotsi Y. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *J. Power Sources.* 2006. V. 158. P. 765–772.
94. Fernandez J.A., Arulepp M., Leis J., Stoeckli F., Centeno T.A. EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes. *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53. P. 7111–7116.
95. Chmiola J., Yushin G., Dash R.K., Hoffman E.N., Fischer J.E., Barsoum M.W., Gogotsi Y. Double-layer capacitance of selected carbide derived carbons in sulfuric acid. *Electrochem. Solid State Commun.* 2005. V. 8. P. A357–A360.
96. Sakintuna B., Yürüm Y. Templated porous carbons: a review article. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 9. P. 2893–2902.

97. Ryoo R., Joo S.H., Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. № 37. P. 7743–7746.
98. Liang C, Dai S. Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogenbonding interaction. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 16. P. 5316–5317.
99. Yoon S.B., Kim J.Y., Yu J.S. A direct template synthesis of nanoporous carbons with high mechanical stability using as-synthesized MCM-48 hosts. *Chem. Commun.* 2002. V. 14. P. 1536–1537.
100. Щербань Н.Д., Ільїн В.Г. Матричний і об'ємний синтез, активація та функціоналізація нанопористих вуглецевих адсорбентів. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2015. Т. 6. № 1. С. 97–121.
101. Kyotani T., Ma Z., Tomita A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. *Carbon*. 2003. V. 41. № 7. P. 1451–1459.
102. Rodriguez-Mirasol J., Cordero I, Radovic L.R., Rodriguez J.J. Structural and textural properties of pyrolytic carbon formed within a microporous zeolite template. *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 2. P. 550–558.
103. Ma Z., Kyotani T., Tomita A. Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite. *Chem. Commun.* 2000. V. 23. P. 2365–2366.
104. Jun S., Joo S.H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., Liu Z., Ohsuna T., Terasaki O. Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mcsstructure. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 43. P. 10712–10713.
105. Xia Y.D., Mokaya R. Ordered mesoporous carbon hollow spheres nanocast using mesoporous silica via chemical vapor deposition. *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 886–891.
106. Xia Y., Yang Z, Mokaya R. Mesosstructured hollow spheres of graphitic N-doped carbon nanocast from spherical mesoporous silica. *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 50. P. 19293–19298.

107. Lu A., Kiefer A., Schmidt W., Schüth F. Synthesis of polyacrylonitrile-based ordered meso- porous carbon with tunable pore structures. *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 1. P. 100–103.
108. Alvarez S., Fuertes A.B. Template synthesis of mesoporous carbons with tailorable pore size and porosity. *Carbon*. 2004. V. 42. № 2. P. 433–436.
109. Baumann T.F., Satcher J.H. Homogeneous incorporation of metal nanoparticles into ordered macroporous carbons. *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 20. P. 3745–3747.
110. Schüth F. Endo-and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003. V. 42. № 31. P. 3604–3622.
111. Kyotani T., Nagai T., Inoue S., Tomita A. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels. *Chem. Mater.* 1997. V. 9. № 2. P. 609–615.
112. Barata-Rodrigues P.M., Mays T.J., Moggridge G.D. Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates. *Carbon*. 2003. V. 41. № 12. P. 2231–2246.
113. Alvaro M., Atienzar P., Bourdelande J.L., Garcia H. Photochemistry of single wall carbon nanotubes embedded in a mesoporous silica matrix. *Chem. Commun.* 2002. V. 24. P. 3004–3005.
114. Su F., Zhao X.S., Lv L., Zhou Z. Synthesis and characterization of microporous carbons templated by ammonium-form zeolite Y. *Carbon*. 2004. V. 42. № 14. P. 2821–2831.
115. Meyers C.J., Shah S.D., Patel S.C., Sneeringer R.M., Bessel C.A., Dollahon N.R., Leising R.A., Takeuchi E.S. Templated synthesis of carbon materials from zeolites (Y, beta, and ZSM-5) and a montmorillonite clay (K10): Physical and electrochemical characterization. *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 11. P. 2143–2152.
116. Yang Z., Xia Y., Mokaya R. Hollow shells of high surface area graphitic N-doped carbon composites nanocast using zeolite templates. *Microporous Mesoporous Mater.* 2005. V. 86. № 1. P. 69–80.

117. Hou P.X., Orikasa H., Yamazaki T., Matsuoka K., Tomita A., Setoyama N., Fukushima Y., Kyotani T. Synthesis of nitrogen-containing microporous carbon with a highly ordered structure and effect of nitrogen doping on H₂O adsorption. *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 20. P. 5187–5193.

118. Лысенко Н.Д., Швец А.В., Яремов П.С., Ильин В.Г. Влияние условий матричной карбонизации сахарозы на структуру и адсорбционные свойства мезопористых углеродных материалов. *Теор. exper. химия.* 2008. Т. 44. № 6. С. 365–370.

119. Лысенко Н.Д., Опанасенко М.В., Яремов П.С., Швец А.В., Ильин В.Г. Особенности матричной карбонизации углеродсодержащих прекурсоров различной природы в кремнеземных ММС типа SBA-15 и KJT-6. *Теор. exper. химия.* 2010. Т. 46. № 1. С. 51–57.

120. Rose M., Korenblit Y., Kockrick E., Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S., Yushin G. Hierarchical micro and mesoporous carbide-derived carbon as a high performance electrode material in supercapacitor. *Small.* 2011. V. 7. P. 1108–1117.

121. Oschatz M., Kockrick E., Rose M., Borchardt L., Klein N., Senkovska I., Freudenberg T., Korenblit Y., Yushin G., Kaskel S. A cubic ordered mesoporous carbidederived carbon for gas and energy storage applications. *Carbon.* 2010. V. 48. P. 3987–3992.

122. Korenblit Y., Rose M., Kockrick E., Borchardt L., Kvit A., Kaskel S., Yushin G. High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide derived carbon. *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 1337–1344.

123. Thomberg T., Janes A., Lust E. Energy and power performance of vanadium carbide derived carbon electrode materials for supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.* 2009. V. 630. P. 55–62.

124. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P. Anomalous increase in carbon capacitance at pore size below 1 nm. *Science.* 2006. V. 313. P. 1760–1763.

125. Li Z.J., Jaroniec M. Synthesis and adsorption properties of colloid-imprinted carbons with surface and volume mesoporosity. *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 6. P. 1327–1333.
126. Han S.J., Hyeon T. Simple silica particle template synthesis of mesoporous carbons. *Chem. Commun.* 1999. V. 19. P. 1955–1956.
127. Jang J., Lim B. Selective fabrication of carbon nanocapsules and mesocellular foams by surface-modified colloidal silica templating. *Adv. Mater.* 2002. V. 14. № 19. P. 1390–1393.
128. Yoon S.B., Chai G.S., Kang S.K., Yu J.S., Gierszal K.P., Jaroniec M. Graphitized pitch-based carbons with ordered nanopores synthesized by using colloidal crystals as templates. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 12. P. 4188–4189.
129. Kyotani T., Tsai L.F., Tomita A. Formation of ultrafine carbon tubes by using an anodic aluminum oxide film as a template. *Chem. Mater.* 1995. V. 7. P. 1427–1428.
130. Li J., Moskovits M., Haslett T.L. Nanoscale electroless metal deposition in aligned carbon nanotubes. *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 7. P. 1963–1967.
131. Lee J., Sohn K., Hyeon T. Fabrication of novel mesocellular carbon foams with uniform ultralarge mesopores. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 21. P. 5146–5147.
132. Oda Y., Fukuyama K., Nishikawa K., Namba S., Yoshitake H., Tatsumi T. Mesocellular foam carbons: aggregates of hollow carbon spheres with open and closed wall structures. *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 3860–3866.
133. Han S., Hyeon T. Novel silica-sol mediated synthesis of high area porous carbons. *Carbon.* 1999. V. 37. P. 1645–1647.
134. Li Z.J., Jaroniec M. Colloidal imprinting: A novel approach to the synthesis of mesoporous carbons. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 9208–9209.

135. Choma J., Jaroniec M., Kloske M., Zawiślak A. Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych. *Ochrona Środowiska*. 2008. V. 30. № 2. P. 3–15.
136. Kawashima D., Aihara T., Kobayashi Y., Kyotani T., Tomita A. Preparation of mesoporous carbon from organic polymer/silica nanocomposite. *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 11. P. 3397–3401.
137. Han S.J., Kim M., Hyeon T. Direct fabrication of mesoporous carbons using in-situ polymerized silica gel networks as a template. *Carbon*. 2003. V. 41. № 8. P. 1525–1532.
138. Pang J.B., Hu Q.Y., Wu Z.W., Hampsey J.E., He J.B., Lu Y.F. Direct synthesis of unimodal and bimodal nanoporous carbon. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. V. 74. № 1-3. P. 73–78.
139. Zhang F., Meng Y., Gu D., Yan Y., Yu C., Tu B., Zhao D. A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with Ia3d bicontinuous cubic structure. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 13508–13509.
140. Tanaka S., Nishiyama N., Egashira Y., Ueyama K. Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite. *Chem. Commun.* 2005. V. 16. P. 2125–2127.
141. Jin J., Nishiyama N., Egashira Y., Ueyama K. Pore structure and pore size controls of ordered mesoporous carbons prepared from resorcinol/formaldehyde/ triblock polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 118. P. 218–223.
142. Górka J., Zawiślak A., Choma J., Jaroniec M. KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating. *Carbon*. 2008. V. 46. P. 1159–1161.

143. Choma J., Jedynak K., Jamioła D., Jaroniec M. Wpływ temperatury karbonizacji na adsorpcyjne i strukturalne właściwości mezoporowatych węgla otrzymywanych metodą miękkiego odwzorowania. *Ochrona Środowiska*. 2012. V. 34. № 2. P. 3–8.
144. Choma J., Kloske M., Zawiślak A., Jaroniec M., Synteza i właściwości mezoporowatych węgla otrzymanych z żywic fenolowych w obecności polimerów blokowych. *Ochrona Środowiska*. 2007. V. 29. № 1. P. 3–9.
145. Choma J., Jedynak K., Marszewski M., Jaroniec M. Organic acid-assisted soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbons. *Adsorption*. 2013. V. 13. P. 563–569.
146. Górka J., Zawiślak A., Choma J., Jaroniec M. Adsorption and structural properties of soft-templating mesoporous carbons obtained by carbonization at different temperatures and KOH activation. *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. P. 5187–5190.
147. Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*. 2003. V. 41. № 2. P. 267–275.
148. Carvalho A.P., Gomes M., Mestre A.S., Pires J., Brotas de Carvalho M. Activated carbons from cork waste by chemical activation with K_2CO_3 : Application to adsorption of natural gas components. *Carbon*. 2004. V. 42. № 3. P. 672–674.
149. Hayashi J., Uchibayashi M., Horikawa T., Muroyama K., Gomes V.G. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K_2CO_3 . *Carbon*. 2002. V. 40. № 15. P. 2747–2752.
150. Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids Surf. A*. 2004. V. 241. № 1. P. 15–25.
151. Yorgun S., Vural N., Demiral H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 122. № 1. P. 189–194.

152. Nakagawa Y., Molina-Sabio M., Rodriguez- Reinoso F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$. *Microporous Mesoporous Mater.* 2005. V. 103. № 1. P. 29–34.

153. Wang H, Zhong Y., Li Q., Yang J., Dai Q. Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes. *J. Phys. Chem. Solids.* 2008. V. 69. № 10. P. 2420–2425.

154. Стрелко В.В. Механизм влияния гетероатомов на химию активных углей: в книге В.В. Стрелко. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Киев, 2008. С. 5–44.

155. Strelko V.V. The effect of nitrogen in the carbon matrix on the donor-acceptor and catalytic activity of activated carbons in electron transfer reactions. *Theor. Exp. Chem.* 1999. V. 35. № 6. P. 315–318.

156. Strelko V. V., Kuts V.S., Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions. *Carbon.* 2000. V. 38. № 10. P. 1499–1503.

157. Xu B., Duan H., Chu M., Cao G., Yang Y. Facile synthesis of nitrogen-doped porous carbon for supercapacitors. *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. № 14. P. 4565–4570.

158. Shcherban N.D., Filonenko S.M., Yaremov P.S. Synthesis and properties of B-containing nanoporous carbon. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013): The International Research and Practice Conference* (Bukovel, 25 August – 1 September 2013). Bukovel, 2013. P. 160.

159. Hulicova-Jurcakova D., Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Suarez-Garcia F., Tascón J.M.D., Lu G.Q. Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 14. P. 5026–5027.

160. Tarascon J.-M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature.* 2001. V. 414. № 6861. P. 359–367.

161. Kasavajjula U., Wang C., Appleby A.J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J. Power Sources*. 2007. V. 163. № 2. P. 1003–1039.
162. Suresh P., Shukla A.K., Minichandraiah N. Electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Ni, Al, Mg) as cathode materials in lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. № 12. P. A2273–A2280.
163. Lu Z., Macneil D.D., Dahn J.R.. Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001. V.4. № 12. P. A200–A203.
164. Mancini M.R., Petrucci L., Ronci F., Prosini P.P., Passerini S. Long cycle life Li–Mn–O defective spinel electrodes. *J. Power Sources*. 1998. V. 76. № 1. P. 91–97.
165. Wu S.-H., Hsiao K.-M., Liu W.-R. The preparation and characterization of olivine LiFePO_4 by a solution method. *J. Power Sources*. 2005. V. 146. № 1–2. P. 550–554.
166. Chang S.-Y., Blocking J.T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.* 2002. V. 1. № 2. P. 123–128.
167. Yoshio M., Tsumura T., Dimov N. Electrochemical behaviors of silicon based anode material. *J. Power Sources*. 2005. V. 146. № 1–2. P. 10–14.
168. Мандзюк В.І., Сачко В.М., Миронюк І.Ф. Анодні матеріали літієвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 1. С. 130–146.
169. Dey A.N. Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. № 10. P. 1547–1549.
170. Sharma R.A., Seefurth R.N. Thermodynamic properties of the lithium-silicon system. *J. Electrochem. Soc.* 1976. V. 123. № 12. P. 1763–1768.
171. Boukamp B.A., Lesh G.C., Huggins R.A. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix. *J. Electrochem. Soc.* 1981. V. 128. № 4. P. 725–729.

172. Van der Marel C., Vinke G.J.B., Van der Lugt W. The phase diagram of the system lithium-silicon. *Solid State Commun.* 1985. V. 54. № 11. P. 917–919.
173. Kim J.W., Ryu J.H., Lee K.T., Oh S.M. Improvement of silicon powder negative electrodes by copper electroless deposition for lithium secondary batteries. *J. Power Sources.* 2005. V. 147. № 1–2. P. 227–233.
174. Weydanz W.J., Wohlfahrt-Mehrens M., Huggins R.A. A room temperature study of the binary lithium–silicon and the ternary lithium–chromium–silicon system for use in rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources.* 1999. V. 81-82. P. 237–242.
175. Gao B., Sinha S., Fleming L., Zhou O. Alloy formation in nanostructured silicon. *Adv. Mater.* 2001. V. 13. № 11. P. 816–819.
176. Ryu J.H., Kim J.W., Sung Y.-E., Oh S.M. Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. № 10. P. A306–A309.
177. Liu W.-R., Guo Z.-Z., Young W.-S., Shein D.-Z., Wu H.-C., Yang M.-H., Wu N.-L. Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive. *J. Power Sources.* 2005. V. 140. № 1. P. 139–144.
178. Bao Z., Ernst E.M., Yoo S., Sandhage K.H. Syntheses of porous self-supporting metal-nanoparticle assemblies with 3D morphologies inherited from biosilica templates. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 4. P. 474–478.
179. Velev O.D., Gupta S. Materials fabricated by micro- and nanoparticle assembly – the challenging path from science to engineering. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 19. P. 1897–1905.
180. Esmanski A., Ozin G.A. Silicon inverse-opal-based macroporous materials as negative electrodes for lithium ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. № 12. P. 1999–2010.
181. Philipse A.P., Vrij A. Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres. *J. Colloid Interface Sci.* 1989. V. 128. № 1. P. 121–136.

182. Cho J. Porous Si anode materials for lithium rechargeable batteries. *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 4009–4014.
183. Kim H., Cho J. Superior lithium electroactive mesoporous Si@carbon core-shell nanowires for lithium battery anode material. *Nano Lett.* 2008. V.8. № 11. P. 3688–3691.
184. Chan C.K., Peng H., Liu G., Mcilwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. № 1. P. 31–35.
185. Cui L.-F., Yang Y., Hsu C.-M., Cui Y. Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries. *Nano Lett.* 2009. V. 9. № 9. P. 3370–3374.
186. Cui L.-F., Ruffo R., Chan C.K., Peng H., Cui Y. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano Lett.* 2009. V. 9. № 1. P. 491–495.
187. Peng K.Q., Jie J.S., Zhang W.J., Lee S.T. Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes. *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. № 3. P. 033105.
188. Park M.-H., Kim M.G., Choo J., Kim K., Kim J., Ahn S., Cui Y., Cho J. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Lett.* 2009. V. 9. № 11. P. 3844–3847.
189. Song T., Xia J., Lee J.-H., Lee D.H., Kwon M.-S., Choi J.-M., Wu J., Doo S.K., Chang H., Park W.I., Zang D.S., Kim H., Huang Y., Hwang K.-C., Rogers J.A., Park U. Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries. *Nano Lett.* 2001. V. 10. № 5. P. 1710–1716.
190. I.-S. Kim, P. N. Kumta, G.E. Blomgren. Si/TiN nanocomposites novel anode materials for Li-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2000. V. 3. № 11. P. 493–496.
191. Kim I.-S., Blomgren G.E., Kumta P.N. Nanostructured Si/TiB₂ composite anodes for Li-ion batteries. *Electrochem. Solid State Lett.* 2003. V. 6. № 8. P. A157–A161.

192. Kim I.-S., Blomgren G.E., Kumta P.N. Si–SiC nanocomposite anodes synthesized using high-energy mechanical milling. *J. Power Sources*. 2004. V. 130. № 1–2. P. 275–280.
193. Guo Z.P., Zhao Z.W., Liu H.K., Dou S.X. Lithium insertion in Si–TiC nanocomposite materials produced by high-energy mechanical milling. *J. Power Sources*. 2005. V. 146. № 1–2. P. 190–194.
194. Liu Y., Hanai K., Matsumura T., Imanishi N., Hirano A., Takeda Y. Novel composites based on ultrafine silicon, carbonaceous matrix, and the introduced Co-milling components as anode host materials for Li-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. № 12. P. A492–A495.
195. Hanai K., Liu Y., Hirano A., Matsumura M., Ichikawa T., Takeda Y. Electrochemical studies of the Si-based composites with large capacity and good cycling stability as anode materials for rechargeable lithium ion batteries. *J. Power Sources*. 2005. V. 146. № 1–2. P. 156–160.
196. Patent US 20060147797 USA. Anode materials of lithium secondary battery and method of fabricating the same. Publ. 06.07.2006.
197. Wang G.X., Sun L., Bradhurst D.H., Zhong S., Dou S.X., Liu H.K. Nanocrystalline NiSi alloy as an anode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2000. V. 306. № 1–2. P. 249–252.
198. Wang G.X., Sun L., Bradhurst D.H., Zhong S., Dou S.X., Liu H.K. Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre. *J. Power Sources*. 2000. V. 88. № 2. P. 278–281.
199. Park M.S., Lee Y.J., Rajendran S., Song M.S., Kim H.S., Lee J.Y. Electrochemical properties of Si/Ni alloy-graphite composite as an anode material for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*. 2005. V. 50. № 28. P. 5561–5567.
200. Lee H.Y., Kim Y.L., Song M.K., Lee S.M. Carbon-coated Ni₂₀Si₈₀ alloy-graphite composite as an anode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2005. V. 141. № 1. P. 159–162.

201. Huang H., Kelder E.M., Schoonman J. Lithium intercalation characteristics of B₁₀C₉₀N and C₉₀B₁₀Si₁₀N carbon alloys. *J. Power Sources*. 2001. V. 94. № 1. P. 108–111.
202. . Patent US 5294503 USA. Anode for rechargeable ambient temperature lithium cells. Publ. 15.03.1994.
203. Hwang S.-M., Lee H.-Y., Yang S.-W., Lee S.-M., Lee S.-J., Baik H.-K., Lee J.-Y. Lithium insertion in SiAg powders produced by mechanical alloying. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001. V. 4. № 7. P. A97–A100.
204. Wu X., Wang Z., Chen L., Huang X. Ag-enhanced SEI formation on Si particles for lithium batteries. *Electrochem. Commun.* 2003. V. 5. № 11. P. 935–939.
205. Beaulieu L.Y., Hewitt K.C., Turner R.L., Bonakdarpour A., Abdo A.A., Christensen L., Eberman K.W., Krause L.J., Dahn J.R. The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys. *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. № 2. P. A149–A156.
206. Patent US 6,548,208 B1 USA. Non-aqueous electrolyte secondary battery and its negative electrode. Publ. 15.04.2003.
207. Patent US 2004/0248011 A1 USA. Electrode material for lithium secondary battery, electrode structure comprising the electrode material and secondary battery comprising the electrode structure. Publ. 09.12.2004.
208. Patent US 2006/0040182 A1 USA. Electrode material for lithium secondary battery and electrode structure having the electrode material. Publ. 23.02.2006.
209. Patent US 2006/0127773 A1 USA. Electrode structure for lithium secondary battery and secondary battery having such electrode structure. Publ. 15.06.2006
210. Wilson A.M., Reimers J.N., Fuller E.W., Dahn J.R. Lithium insertion in pyrolyzed siloxane polymers. *Solid State Ionics*. 1994. V. 74. № 3–4. P. 249–254.

211. Xue J.S., Myrtle K., Dahn J.R. An epoxy-silane approach to prepare anode materials for rechargeable lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 9. P. 2927–2935.
212. Tamai H., Sugahara H., Yasuda H. Preparation of carbons from pitch containing polysilane and their anode properties for lithium-ion batteries. *J. Mater. Sci. Lett.* 2000. V. 19. № 1. P. 53–56.
213. Hayes S.E., Eckert H., Even Jr.W.R., Guidotti R. Structural and electrochemical characterization of glassy carbon prepared from silicon-doped polymethacrylonitrile/divinylbenzene copolymer. *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. № 7. P. 2435–2442.
214. Xie J., Cao G.S., Zhao X.B. Electrochemical performances of Si-coated MCMB as anode material in lithium-ion cells. *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 88. № 2–3. P. 295–299.
215. Holzapfel M., Buga H., Kruneich F., Novák P., Petrat F.-M., Veit C. Chemical vapor deposited silicon/graphite compound material as negative electrode for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. № 10. P. A516–A520.
216. Holzapfel M., Buga H., Scheifele W., Novak P., Petrat F.-M.. A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion. *Chem. Commun.* 2005. V. 12. P. 1566–1568.
217. Dimov N., Fukuda K., Umeno T., Kugino S., Yoshio M. Characterization of carbon-coated silicon: Structural evolution and possible limitations. *J. Power Sources.* 2003. V. 114. № 1. P. 88–95.
218. Liu Y., Hanai K., Horikawa K., Imanishi N., Hirano A., Takeda Y. Electrochemical characterization of a novel Si-graphite- $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ composite as anode material for lithium secondary batteries. *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 89. № 1. P. 80–84.

219. Liu Y., Matsumura T., Imanishi N., Hirano A., Ichikawa T., Takeda Y. Preparation and characterization of Si/C composite coated with polyaniline as novel anodes for Li-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. № 11. P. A599–A602.
220. Kim B.-C., Uono H., Satou T., Fuse T., Ishihara T., Ue M., Senna M. Cyclic properties of Si-Cu/carbon nanocomposite anodes for Li-ion secondary batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. № 3. P. A523–A526.
221. Guo Z.P., Milin E., Wang J.Z., Chen J., Liu H.K. Silicon/disordered carbon nanocomposites for lithium-ion battery anodes. *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. № 11. P. A2211–A2216.
222. Morita T., Takami N. Nano Si cluster-SiO_xC composite material as high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2006. V.153. № 2. P. A425–A430.
223. Wang G.X., Ahn J.H., Yao J., Bewlay S., Liu H.K. Nanostructured Si–C composite anodes for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* 2004. V. 6. № 7. P. 689–692.
224. Hasegawa T., Mukai S.R., Shirato Y., Tamon H. Preparation of carbon gel microspheres containing silicon powder for lithium ion battery anodes. *Carbon.* 2004. V. 42. № 13. P. 2573–2579.
225. Cui L.-F., Yang Y., Hsu C.-M., Cui Y. Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries. *Nano Lett.* 2009. V. 9. № 9. P. 3370–3374.
226. Ma H., Cheng F., Chen J.-Y., Zhao J.-Z., Li C.-S., Tao Z.-L. Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage. *Adv. Matter.* 2007. V. 19. № 22. P. 4067–4070.
227. Yen Y.-C., Chao S.-C., Wu H.-C., Wua N.-L. Study on solid-electrolyte-interphase of Si and C-coated Si electrodes in lithium cells. *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. № 2. P. A95–A102.

228. Chou S.-L., Wang J.-Z., Choucair M., Liu H.-K., Stride J.A., Dou S.-X. Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite. *Electrochem. Commun.* 2010. V. 12. № 2. P. 303–306.
229. Lee J.K., Smith K.B., Hayner C.M., Kung H.H. Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 12. P. 2025–2027.
230. Xu W., Flake J.C. Composite silicon nanowire anodes for secondary lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. № 1. P. A41–A45.
231. Hertzberg B., Alexeev A., Yushin G. Deformations in Si-Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 25. P. 8548–8549.
232. Gou J., Chen X., Wang C. Carbon scaffold structured silicon anodes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 5035–5040.
233. Magasinski A., Dixon P., Hertzberg B., Kvit A., Ayala J., Yushin G. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nat. Mater.* 2010. V. 9. № 4. P. 353–358.
234. Yang J., Takeda Y., Imanishi N., Capiglia C., Xie J.Y., Yamamoto O. SiO_x -based anodes for secondary lithium batteries. *Solid State Ionics.* 2002. V. 152–153. P. 125–129.
235. Nagao Y., Sakagichi H., Honda H., Fukunada T., Esaka T. Structural analysis of pure and electrochemically lithiated SiO using neutron elastic scattering. *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. № 10. P. A1572–A1575.
236. Tabuchi T., Yasuda H., Yamachi M. Li-doping process for Li_xSiO -negative active material synthesized by chemical method for lithium-ion cells. *J. Power Sources.* 2005. V. 146. № 1-2. P. 507–509.
237. Cabana J., Rousse G., Fuertes A., Palacin M.R. The first lithium manganese oxynitride, $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{5-y}\text{O}_y$: preparation and use as electrode material in lithium batteries. *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 2402–2404.

238. Wen Z., Li S., Sun J., Wang K., Xie J. Lithium silicic oxynitride composite as electrode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006. V. 9. P. A53–A55.

239. Zhang T., Gao J., Zhang H.P., Yang L.C., Wu Y.P., Wu H.Q. Preparation and electrochemical properties of core-shell Si / SiO nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. P. 886–890.

240. Miyachi M., Yamamoto H., Kawai H. Electrochemical properties and chemical structures of metal-doped SiO anodes for Li-ion rechargeable batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 4. P. A376–A380.

241. Kim J.-H., Sohn H.-J., Kim H., Jeong G., Choi W. Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2007. V. 170. P. 456–459.

242. Doh C.H., Park C.W., Shin H.M., Kim D.H., Chung Y.D., Moon S.I., Jin B.S., Kim H.S., Veluchamy A. A new SiO/C anode composition for lithium-ion battery. *J. Power Sources.* 2008. V. 179. № 1. P. 367–370.

243. Doh C.-H., Veluchamy A., Lee D.-J., Lee J.-H., Jin B.-S., Moon S.-I., Park C.-W., Kim D.-W. Comparative study on performances of composite anodes of SiO, Si and graphite for lithium rechargeable batteries. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010. V. 31. № 5. P. 1257–1261.

244. Zhou Z.B., Xu Y.H., Liu W.G. High capacity Si/DC/MWCNTs nanocomposite anode materials for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2010. V. 493. P. 636–639.

245. Xiang H., Zhang K., Ji. G., Lee J.Y., Zou C., Chen X., Wu J. Graphene/nanosized silicon composites for lithium battery anodes with improved cycling stability. *Carbon.* V. 49. № 5. P. 1787–1796.

246. Ren Yu.R., Qu M.Z., Yu Z.L. SiO / CNTs: A new anode composition for lithium-ion battery. *Sci. China Ser. B Chem.* 2009. V. 52. № 12. P. 2047–2050.

247. Guo C., Wang D., Wang Q., Wang B., Liu T. A SiO₂ / graphene nanocomposite as a high stability anode material for lithium-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. V. 7. P. 8745–8752.

248. Мандзюк В.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10. № 3. С. 647–659.

249. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Яремій І.П. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 3. С. 616–624.

250. Fey G.T.K., Cho Y.D., Chen C.L., Huang K.P., Lin Y.C., Kumar T.P., Chan S.H. Pyrolytic carbons from porogen-treated rice husk as lithium-insertion anode materials. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 2011. V. 2. № 1. P. 20–25.

251. Liu T., Luo R., Qiao W., Yoon S.-H., Mochida I. Microstructure of carbon derived from mangrove charcoal and its application in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*. 2010. V. 55. № 5. P. 1696–1700.

252. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Стрельчук В.В., Будзуляк С.І., Будзуляк І.М., Миронюк І.Ф., Рачій Б.І. Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 1. С. 94–101.

253. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Москва, 1986. 279 с.

254. Beaucage G. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. *J. Appl. Crystallogr.* 1996. V. 29. № 2. P. 134–140.

255. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Киев, 2004. 112 с.

256. Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Нагірна Н.І., Рачій Б.І. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методу адсорбції / десорбції азоту. *Фізична інженерія поверхні*. 2013. Т. 11. № 1. С. 112–121.
257. Novak P., Goers D., Spahr M.E. Carbon materials in lithium-ion batteries: in Béguin F., Frackowiak E. Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems. Boca Raton, 2010. P. 263–328.
258. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Мерена Р.І. Генезис пористої структури вуглецю із рослинної сировини внаслідок температурної активації. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. №2. С. 434–437.
259. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. № 2. P. 309–319.
260. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Іванічок Н.Я., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Мерена Р.І. Вплив термічної модифікації на розвиток мікропористої структури вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. №4. С. 891–896.
261. Pfeifer P., Liu K.-Y. Multilayer adsorption as a tool to investigate the fractal nature of porous adsorbents. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 104. P. 625–677.
262. Ismail I.M.K., Pfeifer P. Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibers and carbon black. *Langmuir*. 1994. V. 10. № 5. P. 1532–1538.
263. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Лісовський Р.П. Фрактальна структура пористих вуглецевих матеріалів. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*. 2012. Т. 2. № 1. С. 85–92.
264. Leon y Leon C.A., Radovic L.R. Chemistry and physics of carbon. New York, 1994. V. 24. 213 p.
265. Espinola A., Miguela P.M., Sallesa M.R., Pinto A.R. Electrical properties of carbons – resistance of powder materials. *Carbon*. 1986. V. 24. № 3. P. 337–341.

266. Abdullah M.H., Yusoff A.N. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite. *J. Alloys Compd.* 1996. V. 233. P. 129–135.
267. Marsh H. Introduction to carbon science. Butterworth-Heinemann, 1989. 321 p.
268. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 14095–14107.
269. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Poschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon.* 2005. V. 43. № 8. P. 1731–1742.
270. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. P. 187401-1–187401-4.
271. Dippel B., Heintzenberger J. Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy. *J. Aerosol Sci.* 1999. V. 30. № 1. P. 907–908.
272. Cuesta A., Dhamelinourt P., Laureyns J., Martinez-Alonso A., Tascón J.M.D. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon.* 1994. V. 32. № 8. P. 1523–1532.
273. Al-Jishi R., Dresselhaus G. Lattice-dynamical model for graphite. *Phys. Rev. B.* 1982. V. 26. P. 4514–4522.
274. Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem. Mater.* 1990. V. 2. № 5. P. 557–563.
275. Mahalakshmy R., Indraneel P., Viswanathan B. Surface functionalities of nitric acid treated carbon – a density functional theory based vibrational analysis. *Indian J. Chem.* 2009. V. 48A. P. 352–356.
276. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. Москва, 1992. 241 с.

277. Григорчак І.І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2001. Т. 2. № 1. С. 7–55.
278. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мерена Р.І. Вплив термічної обробки пористого вуглецю на питомі енергоємнісні характеристики літієвих джерел живлення на його основі. *Вісник національного університету “Львівська політехніка”. Електроніка*. 2011. № 708. С. 84–89.
279. Мандзюк В.І., Яремій І.П. Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 3. С. 490–496.
280. Патент № 84494 Україна. Літієве джерело струму. Опубл. 25.10.2013.
281. Нагірна Н.І., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Мерена Р.І. Електрохімічне внедрення іонів літію в пористий вуглеродний матеріал. // *Фундаментальні проблеми перетворення енергії в літієвих електрохімічних системах: XII Міжнародна конференція*. (Краснодар, 1-6 жовтня 2012). Краснодар, 2012. С. 188–190.
282. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І. Електродний матеріал для хімічних джерел струму на основі пористого вуглецю. *Функціональні наноматеріали та високочисті речовини: III Всеросійська молодіжна конференція з елементами наукової школи*. (Москва, 28 травня – 1 червня 2012). Москва, 2012. С. 392–393.
283. Noel M., Suryanarayanan V. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes. *J. Power Sources*. 2002. V. 111. P. 193–209.
284. Ogumi Z., Inaba M. Carbon anodes: in *Advances in lithium-ion batteries*. New York, 2002. P. 79-101.
285. Jeong S.-K., Inaba M., Abe T., Ogumi Z. Surface film formation on graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study in an ethylene carbonate-based solution. *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 9. P. A989–A993.

286. Novák P., Joho F., Lanz M., Rykart B., Panitz J.-C., Alliata D., Kötz R., Haas O. The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2001. V.97–98. P. 39–46.
287. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications. New Jersey, 2005. 606 p.
288. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І. Кінетика процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію в пористий вуглецевий матеріал. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. Т. 4/8. № 64. С. 42–48.
289. Matsuo Y., Kostecki R., McLanlon F. Surface layer formation on thin-film LiMn_2O_4 electrodes at elevated temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. P. A687–A692.
290. Wang Y., Guo X., Greenbaum S., Liu J., Amine K. Solid electrolyte interphase formation on lithium-ion electrodes: a ^7Li nuclear magnetic resonance study. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001. V. 4. № 6. P. A68–A70.
291. Balbuena P.B., Wang Y. Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase. London, 2004. 407 p.
292. Pajkossy T., Nyikos L. Diffusion to fractal surfaces – II. Verification of theory. *Electrochim. Acta*. 1989. V. 34. P. 171–179.
293. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. Москва, 1991. 336 с.
294. Rui X.H., Ding N., Liu J., Li C., Chen C.H. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material. *Electrochim. Acta*. 2010. V. 55. №. 7. P. 2384–2390.
295. Deesa D.W., Kawauchi S., Abraham D.P., Prakash J. Analysis of the galvanostatic intermittent titration technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode. *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 263–268.
296. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І., Урубков І.В. Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10. № 4. С. 803–808.

297. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Мерена Р.І., Магомета О.Д. Вплив хімічної обробки на властивості активованих вуглецевих матеріалів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9. № 3. С. 609–612.

298. Мерена Р.І., Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Лісовський Р.П., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К. Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. Т. 5. №4. С. 836–839.

299. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Климишин І.А., Будзуляк І.М. Вплив термічної активації пористого вуглецевого матеріалу на його структурні та електропровідні параметри. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 1. С. 154–161.

300. Ostafiychuk B.K., Mandzyuk V.I., Kulyk Yu.O., Nagirna N.I. SAXS investigation of nanoporous structure of thermal-modified carbon material // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9. P. 1–6.

301. Mandzyuk V.I., Nagirna N.I., Kulyk Yu.O. The effect of thermal activation on structure of nanoporous carbon materials. *Nanotechnology and Nanomaterials” (Nano-2013): The International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations and International Research and Practice Conference*. (Bukovel, 25 August – 1 September 2013). Bukovel, 2013. P. 141.

302. Mandzyuk V.I., Lisovsky R.P., Nagirna N.I. The effect of thermal treatment on porous structure of carbon materials. *Nanoscience and Nanotechnology Research*. 2013. V. 1. № 2. P. 23–26.

303. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю як електроду літієвих джерел струму. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т. 6. № 1. С. 01017-1–01017-6.

304. Nagirna N.I., Mandzyuk V.I., Rachiy B.I. The effect of thermal treatment on energy characteristics of lithium power sources on nanoporous carbon base. // *Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011): Mediterranean-East-Europe Meeting*. (Uzhgorod, 12-14 May 2011). Uzhgorod, 2011. P. 198.

305. Mandzyuk V.I., Budzulyak I.M., Nagirna N.I., Rachiy B.I. The thermal activation effect of porous carbon material on capacity parameters of lithium power sources on its basis // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XIV міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013). Івано-Франківськ, 2013. С. 226.

306. Нагірна Н.І., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Кулик Ю.О. Структура, морфологія та електрохімічні властивості хімічно відмитих пористих вуглецевих матеріалів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 4. С. 749–755.

307. Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Мандзюк В.І. Вплив хімічної обробки нанопористого вуглецевого матеріалу на його морфологію та фрактальну структуру. *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013: IV Международная научная конференция*. (Киев, 19-22 ноября 2013). Киев, 2013. С. 338.

308. Oberlin A. High resolution TEM studies of carbonization and graphitization. *Chem. Phys. Carbon*. 1989. V. 22. P. 1–143.

309. Мандзюк В.І., Хоменко В.Г., Сачко В.М., Миронюк І.Ф., Барсуков В.З. Літієві джерела струму на основі пористого вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 217–220.

310. Barsukov V.Z., Khomenko V.G., Mandzyuk V.I., Myronyuk I.F., Sachko V.M. Lithium power sources based on porous carbon material. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XV міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 11-16 травня 2015). Івано-Франківськ, 2015. С. 158.

311. Мандзюк В.І., Поважний В.А., Рачій Б.І. Пористий вуглець на основі антрациту як електродний матеріал літієвих джерел струму. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2018. Т. 10. № 4. С. 04033-1–04033-5.

312. Mandzyuk V.I., Nagirna N.I., Povazhnyi V.A., Golovko L.V., Rachiy B.I. Anthracite as electrode material for lithium power sources. // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XIII міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 16-21 травня 2011). Івано-Франківськ, 2011. С. 171.

313. Иванищев А.В., Чуриков А.В., Иванищева И.А., Запис К.В., Гамаюнова И.М. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. № 5. С. 553–568.

314. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. Structural features of carbons produced using glucose, lactose, and saccharose. *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11. № 508. P. 1-9.

315. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M. Formation of C₄, C₅, and C₉ clusters on carbon material surface and their thermo-desorption removal. *Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2015: International Research and Practice Conference*. (Lviv, 26-29 August 2015). Lviv, 2015. P. 9.

316. Покровский В.А., Чуйко А.А. Температурно-программированная десорбционная масс-спектрометрия и особенности неизометрических реакций на поверхности дисперсных твердых тел.: В книге *Химия поверхности кремнезема*. Киев, 2001. С. 79–116.

317. Bansal C.R., Donnet J.B., Stoeckli F. Active Carbon. New York, 1988. 482 p.

318. Smisek M., Cerny S.. Active carbon. Manufacture, Properties and Applications. Amsterdam, 1970. 479 p.

319. Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Бубель О.Н., Вырко С.А. Карбододекаэдр и возможный путь образования фуллеренов и углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда. *Вестник фонда фундаментальных исследований*. 2005. № 3. С. 18–36.

320. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Kulyk Yu.O., Sachko V.M. SAXS-investigation of porous structure of carbon materials derived from sugars. *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*. (Kyiv, 21-25 October 2015). Kyiv, 2015. P. 99.

321. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. Structural features of carbons produced using glucose, lactose, and saccharose. *Nanotechnologies and nanomaterials NANO-2016: International Research and Practice Conference*. (Lviv, 24-27 August 2016). Lviv, 2016. P. 609.

322. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*. 2013. V. 55. P. 70–80.

323. Jagiello J., Ania C.O., Parra J.B., Cook C. Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N₂ and CO₂. *Carbon*. 2015. V. 91. P. 330–337.

324. Gun'ko V.M. Composite materials: textural characteristics. *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 307. P. 444–454.

325. Russo C., Stanzione F., Tregrossi A., Ciajolo A.. Infrared spectroscopy of some carbon-based materials relevant in combustion: Qualitative and quantitative analysis of hydrogen. *Carbon*. 2014. V. 74. P. 127–138.

326. Zawadzki J.. Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons. *Chem. Phys. Carbon*. 1988. V. 21. P. 147–380.

327. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules. 3rd ed. London, 1975. 433 p.

328. Gómez-Serrano V., Piriz-Almeida F.N., Durán-Valle C.J., Pastor-Villegas J. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy. *Carbon*. 1999. V. 37. № 10. P. 1517–1528.

329. Fanning P.E., Vannice M.A. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*. 1993. V. 31. № 5. P. 721–730.

330. Biniak S., Swiatkowski A., Pakula M. Electrochemical studies of phenomena at active carbon-electrolyte solution interfaces: in Radovic L.R. *Chemistry and Physics of Carbon*. New York, 2001. V. 27. P. 126–225.

331. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Сачко В.М., Рачій Б.І., Кулик Ю.О., Микитин І.М. Структура та електрохімічні властивості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих із сахаридів. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2018. Т. 10. № 2. С. 02018-1–02018-7.

332. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Кузишин М.М., Рачій Б.І., Заторський Р.А., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів суперконденсаторів. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2013. Т. 5. № 3. С. 03049-1–03049-6.

333. Рачій Б.І., Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ващинський В.М., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Вплив термохімічної обробки вуглецевих матеріалів на їх електрохімічні властивості. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т. 6. № 4. С. 04031-1–04031-6.

334. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Vashchynsky V.M., Mandzyuk V.I., Lisovsky R.P., Shyyko L.O. Thermochemically activated carbon as an electrode material for supercapacitors. *Nanoscale Research Letters*. 2015. V. 10. P. 1–8.

335. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Lisovsky R.P., Mandzyuk V.I., Kolkovsky P.I., Merena R.I., Berkeshchuk M.V., Golovko L.V. Electrochemical properties of the nanoporous carbon/aprotic electrolyte system. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9. № 5. P. 05001-1–05001-6.

336. Wang H., Pilon L. Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances. *Electrochim. Acta*. 2012. V. 64. P. 130–139.

337. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. Москва, 1976. 190 с.

338. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, отриманих на основі лактози. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8. № 4. С. 04006-1–04006-7.

339. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate. *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11. № 153. P. 1-8.

340. Myronyuk I.F., Sachko V.M., Mandzyuk V.I., Gun'ko V.M. Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate. *Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2015: International Research and Practice Conference*. (Lviv, 26-29 August 2015). Lviv, 2015. P. 11.

341. Уэндландт У. Термические методы анализа. Москва, 1978. 528 с.

342. Farmer V. The infrared spectra of minerals. London, 1974. 539 p.

343. Klopogge J.T., Wharton D., Hickey L., Frost R.L. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Alhydrotalcite. *Am. Mineral*. 2002. V. 87. P. 623–629.

344. Goebbert D.J., Garand E., Wende T., Bergmann R., Meijer G., Asmis K.R., Neumark D.M. Infrared spectroscopy of the microhydrated nitrate ions $\text{NO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_{1-6}$. *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. P. 7584–7592.

345. Gutierrez G., Taga A., Johansson B. Theoretical structure determination of gamma- (Al_2O_3) . *Phys. Rev. B*. 2001. V. 65. P. 0121011–0121014.

346. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Гергель Т.В. Розмірні ефекти в наночастинках пірогенного діоксиду кремнію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т.6. № 1. С. 34–38.

347. Cox D.E., Moodenbaugh A.R., Sleight A.W., Chen H.-Y. Structural refinement of neutron and X-ray data by the rietveld method: application to Al_2O_3 and BiVO_4 . *National Bureau of Standards (U.S.), Special Publication*. 1980. V. 567. P. 189–201.

348. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Сачко В.М., Мыкытын И.М. Темплатный синтез мезопористых углеродных материалов для электрохимических конденсаторов. *Электронная обработка материалов*. 2018. Т. 54. № 4. С. 52–58.

349. Mandzyuk V.I., Myronyuk I.F., Sachko V.M., Mykytyn I.M. Template synthesis of mesoporous carbon material. *Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2017: International Research and Practice Conference*. (Chernivtsi, 23-26 August 2017). Chernivtsi, 2017. P. 207.

350. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam, 2006. 536 p.

351. French W.G., Pace L.J., Foertmeyer V.A. Chemical kinetics of the reactions of SiCl_4 , SiBr_4 , GeCl_4 , POCl_3 and BCl_3 with oxygen. *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. P. 2191–2198.

352. Briesen H., Fuhrmann A., Pratsinis S.E. The effect of precursor in flame synthesis of SiO_2 . *Chem. Eng. Sci.* 1998. V. 53. P. 4105–4112.

353. Айлер Р. Химия кремнезема: В 2 ч. – Москва, 1982. 1127 с.

354. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. V. 120. № 24. P. 6024–6036.

355. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Тьортіх В.А., Березовська І.С., Янишпольський В.В. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид кремнію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 5. № 2. С. 679–685.

356. Mandzyuk V.I., Myroniuk I.F., Tertykh V.A., Berezovska I.S., Yanishpolskii V.V. Mesoporous SiO_2 as electrode material for lithium power sources. *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*. (Beregove, 6-10 September 2010). Beregove, 2010. P. 43.

357. Aurbach D., Darau M.L., Faguy P.W., Yeager E. The electrochemistry of noble metal electrodes in aprotic organic solvents containing lithium salts. *J. Electroanal. Chem.* 1991. V. 297. P. 225–244.

358. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І. Термодинамічні властивості електрохімічного кола $\text{Li} / \text{LiBF}_4$ (γ -бутиролактон) / SiO_2 . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. Т. 5. № 4. С. 767–773.

359. Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Мандзюк В.І., Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Ріпецький Р.Й. Кінетичні характеристики процесу Li^+ іонної інтеркаляції кремнезем-вуглецевих наноккомпозитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6. № 2. С. 212–217.

360. Мыронюк И.Ф., Мандзюк В.И., Остафийчук Б.К., Григорчак И.И., Бахматюк Б.П. Особенности кинетики процесса интеркаляции лития в нанодисперсные С-модифицированные диоксиды кремния. *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: VI международная конференция*. (Саратов, 5-9 сентября 2005). Саратов, 2005. С. 244–247.

361. Беркешук М.В., Будзуляк И.М., Соловко Я.Т., Попович Д.И. Перераспределение примесей в активированном углероде, обусловленное лазерным воздействием. *Электрохимическая энергетика*. 2006. Т. 6. № 2. С. 92–96.

362. Будзуляк І.М., Ільницький Р.В., Морушко О.В., Рачій Б.І., Хемій О.М., Шийко Л.О., Яблонь Л.С. Процеси накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на основі лазерно-опроміненого композиту TiO_2/C . *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т. 6. № 4. С. 04045-1–04045-4.

363. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Джура У.Я. Вплив лазерного опромінення на термодинамічні властивості електрохімічної системи $\text{Li} / \text{SiO}_2 - \text{C}$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9. № 1. С. 72–76.

364. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І. Імпедансна спектроскопія лазерно опромінених наноккомпозитів $\text{SiO}_2 - \text{C}$. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали*. 2011. № 1. С. 54–62.

365. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф. Вплив лазерного опромінення на кінетику процесів електрохімічної інтеркаляції літію в наноккомпозит $\text{SiO}_2\text{-C}$. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XII міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009). Івано-Франківськ, 2009. Т. 1. С. 416–417.

366. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М., Кулик Ю.О. Морфологія та струмопровідні властивості композиційного матеріалу $\text{SiO}_2\text{-C}$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 4. С. 700–705.

367. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М. Струмоутворюючі процеси в літійових джерелах струму з композиційним катодом $\text{SiO}_2\text{-C}$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 3. С. 562–568.

368. Букатюк В.В., Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф. Катодний композиційний матеріал $\text{SiO}_2\text{-C}$. *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы*. (Москва, 28 мая – 1 июня 2012). Москва, 2012. С. 95–96.

369. Gumenyak V.V., Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I. The compositional material $\text{SiO}_2\text{-C}$ as cathode for lithium power sources. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XIV міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013). Івано-Франківськ, 2013. С. 217.

370. Uchida T., Morikawa Y., Ikuta H., Wakihara M., Suzuki K. Chemical diffusion coefficient of lithium in carbon fiber. *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. № 8. P. 2606–2610.

371. Guo H.-J., Li X.-H., Zhang X.-M., Wang H.-Q., Wang Z.-X., Peng W.-J. Diffusion coefficient of lithium in artificial graphite, mesocarbon microbeads, and disordered carbon. *New Carbon Materials*. 2007. V. 22. № 1. P. 7–10.

372. Ding N., Xu J., Yao Y.X., Wegner G., Fang X., Chen C.H., Lieberwirth I. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si. *Solid State Ionics*. 2009. V. 180. № 2-3. P. 222–225.

373. Ruffo R., Hong S.S., Chan C.K., Huggins R.A., Cui Y. Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes. *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 26. P. 11390–11398.

374. Xie J., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O.. Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes. *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 120. № 2-3. P. 421–425.

375. Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*. 2000. V. 407. P. 496-499.

376. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П. Інтеркаляція літію в TiO_2 : енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу. *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*. 2000. Вип. 1. С. 61–72.

377. Миронюк І.Ф., Огенко В.М., Остафійчук Б.К., Мандзюк В.І., Григорчак І.І. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літієвих джерелах з катодом на основі пірогенного диоксиду кремнію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2001. Т. 2. № 4. С. 661–667.

378. Миронюк І.Ф., Яремчук Б.М., Гергель Т.В., Мандзюк В.І. Закономірності росту частинок пірогенного кремнезему за умов турбулентності реакційного середовища. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7. № 4. С. 731–740.

379. Gun`ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Oranska O.I., Goncharuk E.V., Nychiporuk Y.M., Pakhlow E.M., Yurchenko G.R., Leboda R., Skubizewska-Zieba J., Osovskii V.D., Dorzhypolskyi A.G., Mekencosky D.A., Blitz J.P. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica and titania in powder and aqueous suspensions. *Powder Technol.* 2009. V. 195. P. 245–258.

380. Myronyuk I.F., Voronin Y.P., Mandzyuk V.I., Bezruka N.A., Dmytrotsa T.V. The dimensional effect in trimethylsilylated silica nanoparticles. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9. № 5. P. 05030-1–05030-5.
381. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). Москва, 1980. 418 с.
382. Миронюк І.Ф., Гумен'як В.В., Мандзюк В.І., Безрука Н.А. Будова та морфологія частинок Al_2O_3 , одержаних за різних умов газофазного синтезу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 3. С. 715–722.
383. Bock C.W., Markham G.D., Katz A.K., Glusker J.P. The arrangement of first- and second-shell water molecules around metal ions: effects of charge and size. *Theor. Chem. Acc.* 2006. V. 115. P. 100–112.
384. Uudsemaa M., Tamm T. Calculation of hydration enthalpies of aqueous transition metal cations using two coordination shells and central ion substitution. *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 400. № 1-3. P. 54–58.
385. Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Коцюбинський В.О., Миронюк Л.І. Будова та морфологія частинок TiO_2 , одержаних рідкофазним гідролізом $TiCl_4$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12. № 2. С. 416–427.
386. Okada K., Nogashima T., Kameshima Y., Yasumori A., Tsukada T. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite. *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 253. P. 308–314.
387. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства). – Киев, 1972. 158 с.
388. Миронюк І.Ф. Хімічні аспекти пірогенного синтезу кремнезему. *Хімія, фізика і технологія поверхності*. 2001. Т. 3. С. 15–20.
389. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев, 1970. 544 с.
390. Rooksby H.P. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, 1961. 544 p.

391. Wang S.-F., Hsu Y.-F., Yang T.C.K., Chang C.-M., Chen Y., Huang C.-Y., Yen F.-Su. Silica coating on ultrafine α -alumina particles. *Mat. Sci. Eng., A*. 2005. V. 395. P. 148–152.

392. Патент №2383638 С2 Российская Федерация. Нанокристаллические спеченные тела на основе альфа-оксида алюминия, способ их изготовления, а также применения. Публ. 10.03.2010.

393. Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. Москва, 1990. 240 с.

394. Агладзе Р.И., Ваграмян Т.А., Гофман Н.Т. Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия. Москва, 1984. 520 с.

395. Барсуков В.З., Ильин Е.А., Яскула М. Новые активные материалы для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. *Электрохимическая энергетика*. 2002. Т. 2. № 4. С. 153–164.

396. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Гуменyak В.В. Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в композиційний матеріал Al_2O_3 – графен. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія хімія*. 2012. Випуск XVI. С. 95–101.

397. Мандзюк В.И., Миронюк И.Ф., Гуменyak В.В. Электродный материал химических источников тока на основе композита Al_2O_3 -С. *Химия и технология полимерных и композиционных материалов: Всероссийская молодежная научная школа*. (Москва, 26-28 ноября 2012). Москва, 2012. С. 201.

ДОДАТКИ

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. Structural features of carbons produced using glucose, lactose, and saccharose. *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11. № 508. P. 1-9.
2. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate. *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11. № 153. P. 1-8.
3. Ostafiychuk B.K., Mandzyuk V.I., Kulyk Yu.O., Nagirna N.I. SAXS investigation of nanoporous structure of thermal-modified carbon material // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9. P. 1–6.
4. Мандзюк В.І., Поважний В.А., Рачій Б.І. Пористий вуглець на основі антрациту як електродний матеріал літєвих джерел струму. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2018. Т. 10. № 4. С. 04033-1–04033-5.
5. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Сачко В.М., Рачій Б.І., Кулик Ю.О., Микитин І.М. Структура та електрохімічні властивості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих із сахаридів. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2018. Т. 10. № 2. С. 02018-1–02018-7.
6. Myronyuk I.F., Voronin Y.P., Mandzyuk V.I., Bezruka N.A., Dmytrotsa T.V. The dimensional effect in trimethylsilylated silica nanoparticles. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9. № 5. P. 05030-1–05030-5.
7. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М., Лісовський Р.П., Рачій Б.І. Морфологічні та електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, отриманих на основі лактози. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8. № 4. С. 04006-1–04006-7.
8. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю як електроду літєвих джерел струму. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т. 6. № 1. С. 01017-1–01017-6.
9. Мандзюк В.И., Миронюк И.Ф., Сачко В.М., Мыкытын И.М. Темплатный синтез мезопористых углеродных материалов для

электрохимических конденсаторов. *Электронная обработка материалов*. 2018. Т. 54. № 4. С. 52–58.

10. Mandzyuk V.I., Lisovsky R.P., Nagirna N.I. The effect of thermal treatment on porous structure of carbon materials. *Nanoscience and Nanotechnology Research*. 2013. V. 1. № 2. P. 23–26.

11. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М. Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17. № 2. С. 262–268.

12. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М., Кулик Ю.О. Морфологія та струмопровідні властивості композиційного матеріалу SiO_2 – С. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 4. С. 700–705.

13. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Сачко В.М. Струмоутворюючі процеси в літєвих джерелах струму з композиційним катодом SiO_2 – С. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 3. С. 562–568.

14. Мандзюк В.І., Хоменко В.Г., Сачко В.М., Миронюк І.Ф., Барсуков В.З. Літєві джерела струму на основі пористого вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 217–220.

15. Мандзюк В.І., Яремій І.П. Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 3. С. 490–496.

16. Мандзюк В.І., Сачко В.М., Миронюк І.Ф. Анодні матеріали літєвих джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 1. С. 130–146.

17. Нагірна Н.І., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Кулик Ю.О. Структура, морфологія та електрохімічні властивості хімічно відмитих пористих вуглецевих матеріалів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 4. С. 749–755.

18. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Климишин І.А., Будзуляк І.М. Вплив термічної активації пористого вуглецевого матеріалу на його структурні та електропровідні параметри. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 1. С. 154–161.

19. Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Нагірна Н.І., Рачій Б.І. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методу адсорбції / десорбції азоту. *Фізична інженерія поверхні*. 2013. Т. 11. № 1. С. 112–121.

20. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Лісовський Р.П. Фрактальна структура пористих вуглецевих матеріалів. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*. 2012. Т. 2. № 1. С. 85–92.

21. Миронюк І.Ф., Гуменyak В.В., Мандзюк В.І., Безрука Н.А. Будова та морфологія частинок Al_2O_3 , одержаних за різних умов газофазного синтезу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 3. С. 715–722.

22. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Яремій І.П. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 3. С. 616–624.

23. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Стрельчук В.В., Будзуляк С.І., Будзуляк І.М., Миронюк І.Ф., Рачій Б.І. Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 1. С. 94–101.

24. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Тьортих В.А., Березовська І.С., Янишпольський В.В. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид кремнію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 5. № 2. С. 679–685.

25. Мандзюк В.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мерена Р.І. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10. № 3. С. 647–659.

26. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Джура У.Я. Вплив лазерного опромінення на термодинамічні властивості електрохімічної системи $\text{Li} / \text{SiO}_2 - \text{C}$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9. № 1. С. 72–76.

27. Миронюк І.Ф., Яремчук Б.М., Гергель Т.В., Мандзюк В.І. Закономірності росту частинок пірогенного кремнезему за умов турбулентності реакційного середовища. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7. № 4. С. 731–740.

28. Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Мандзюк В.І., Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Ріпецький Р.Й. Кінетичні характеристики процесу Li^+ іонної інтеркаляції кремнезем-вуглецевих наноккомпозитів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6. № 2. С. 212–217.

29. Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Гергель Т.В. Розмірні ефекти в наночастинках пірогенного діоксиду кремнію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т.6. № 1. С. 34–38.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

30. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І. Кінетика процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію в пористий вуглецевий матеріал. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. Т. 4/8. № 64. С. 42–48.

31. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф., Гуменяк В.В. Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в композиційний матеріал Al_2O_3 – графен. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія хімія*. 2012. Випуск XVI. С. 95–101.

32. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П., Рачій Б.І., Соловко Я.Т., Мерена Р.І. Вплив термічної обробки пористого вуглецю на питомі енергоємнісні характеристики літієвих джерел живлення на його основі. *Вісник національного університету “Львівська політехніка”. Електроніка*. 2011. № 708. С. 84–89.

33. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І. Імпедансна спектроскопія лазерно опромінених наноккомпозитів SiO_2 – С. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали*. 2011. № 1. С. 54–62.

34. Літієве джерело струму: пат. № 84494 Україна: МПК: H01M 4/36. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П. № u 201304537; заявл. 11.04.2013; опубл. 25.10.2013, Бюл. №20. 4 с.

35. Mandzyuk V.I., Myronyuk I.F., Sachko V.M., Mykytyn I.M. Template synthesis of mesoporous carbon material. *Nanotechnologies and Nanomaterials*

NANO-2017: International Research and Practice Conference. (Chernivtsi, 23-26 August 2017). Chernivtsi, 2017. P. 207.

36. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. Structural features of carbons produced using glucose, lactose, and saccharose. *Nanotechnologies and nanomaterials NANO-2016: International Research and Practice Conference.* (Lviv, 24-27 August 2016). Lviv, 2016. P. 609.

37. Barsukov V.Z., Khomenko V.G., Mandzyuk V.I., Myronyuk I.F., Sachko V.M. Lithium power sources based on porous carbon material. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XV міжнародна конференція.* (Івано-Франківськ, 11-16 травня 2015). Івано-Франківськ, 2015. С. 158.

38. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M. Formation of C_4 , C_5 , and C_9 clusters on carbon material surface and their thermo-desorption removal. *Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2015: International Research and Practice Conference.* (Lviv, 26-29 August 2015). Lviv, 2015. P. 9.

39. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Kulyk Yu.O., Sachko V.M. SAXS-investigation of porous structure of carbon materials derived from sugars. *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology.* (Kyiv, 21-25 October 2015). Kyiv, 2015. P. 99.

40. Myronyuk I.F., Sachko V.M., Mandzyuk V.I., Gun'ko V.M. Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate. *Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2015: International Research and Practice Conference.* (Lviv, 26-29 August 2015). Lviv, 2015. P. 11.

41. Нагірна Н.І., Кулик Ю.О., Мандзюк В.І. Вплив хімічної обробки нанопористого вуглецевого матеріалу на його морфологію та фрактальну структуру. *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013: IV Международная научная конференция.* (Киев, 19-22 ноября 2013). Киев, 2013. С. 338.

42. Mandzyuk V.I., Nagirna N.I., Kulyk Yu.O. The effect of thermal activation on structure of nanoporous carbon materials. *Nanotechnology and Nanomaterials" (Nano-2013): The International Summer School Nanotechnology:*

From Fundamental Research to Innovations and International Research and Practice Conference. (Bukovel, 25 August – 1 September 2013). Bukovel, 2013. P. 141.

43. Gumenyak V.V., Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I. The compositional material SiO_2 - C as cathode for lithium power sources. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XIV міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013). Івано-Франківськ, 2013. С. 217.

44. Mandzyuk V.I., Budzulyak I.M., Nagirna N.I., Rachiy B.I. The thermal activation effect of porous carbon material on capacity parameters of lithium power sources on its basis // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XIV міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 20-25 травня 2013). Івано-Франківськ, 2013. С. 226.

45. Мандзюк В.И., Миронюк И.Ф., Гуменьяк В.В. Электродный материал химических источников тока на основе композита Al_2O_3 -C. *Химия и технология полимерных и композиционных материалов: Всероссийская молодежная научная школа*. (Москва, 26-28 ноября 2012). Москва, 2012. С. 201.

46. Нагирна Н.И., Мандзюк В.И., Лисовский Р.П., Рачий Б.И., Мерена Р.И. Электрохимическое внедрение ионов лития в пористый углеродный материал. // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: XII Международная конференция*. (Краснодар, 1-6 октября 2012). Краснодар, 2012. С. 188–190.

47. Мандзюк В.И., Нагирна Н.И. Электродный материал для химических источников тока на основе пористого углерода. *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы*. (Москва, 28 мая – 1 июня 2012). Москва, 2012. С. 392–393.

48. Букатюк В.В., Мандзюк В.И., Миронюк И.Ф. Катодный композиционный материал SiO_2 – C. *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: III Всероссийская молодёжная конференция с*

элементами научной школы. (Москва, 28 мая – 1 июня 2012). Москва, 2012. С. 95–96.

49. Nagirna N.I., Mandzyuk V.I., Rachiy B.I. The effect of thermal treatment on energy characteristics of lithium power sources on nanoporous carbon base. // *Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011): Mediterranean-East-Europe Meeting*. (Uzhgorod, 12-14 May 2011). Uzhgorod, 2011. P. 198.

50. Mandzyuk V.I., Nagirna N.I., Povazhnyi V.A., Golovko L.V., Rachiy B.I. Anthracite as electrode material for lithium power sources. // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XIII міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 16-21 травня 2011). Івано-Франківськ, 2011. С. 171.

51. Mandzyuk V.I., Myroniuk I.F., Tertykh V.A., Berezovska I.S., Yanishpolskii V.V. Mesoporous SiO_2 as electrode material for lithium power sources. *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*. (Beregove, 6-10 September 2010). Beregove, 2010. P. 43.

52. Мандзюк В.І., Миронюк І.Ф. Вплив лазерного опромінення на кінетику процесів електрохімічної інтеркаляції літію в наноккомпозит SiO_2 -С. *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XII міжнародна конференція*. (Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009). Івано-Франківськ, 2009. Т. 1. С. 416–417.

53. Мыронюк И.Ф., Мандзюк В.И., Остафийчук Б.К., Григорчак И.И., Бахматюк Б.П. Особенности кинетики процесса интеркаляции лития в нанодисперсные С-модифицированные диоксиды кремния. *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: VI международная конференция*. (Саратов, 5-9 сентября 2005). Саратов, 2005. С. 244–247.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- International Research and Practice Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2017” (Chernivtsi, Ukraine, 2017);
- International Research and Practice Conference “Nanotechnologies and

Nanomaterials NANO-2016” (Lviv, Ukraine, 2016);

- XII – XV International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2009, 2011, 2013, 2015);

- International Research and Practice Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2015” (Lviv, Ukraine, 2015);

- Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv, Ukraine, 2015);

- IV Международная научная конференция “Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. НАНСИС 2013” (Киев, Украина, 2013);

- The International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations and International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2013) (Bukovel, Ukraine, 2013);

- Всероссийская молодежная научная школа “Химия и технология полимерных и композиционных материалов” (Москва, Россия, 2012);

- Материалы XII Международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” (Краснодар, Россия, 2012);

- III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (Москва, Россия, 2012);

- Materials of the Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)” (Uzhgorod, Ukraine, 2011);

- Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Beregove, Ukraine, 2010);

- Материалы VI Международной конференции “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” (Саратов, Россия, 2005).