

Н.Я. Іванічок¹, П.І. Колковський², А.М. Солтис¹, В.М. Бойчук¹, В.І. Мандзюк¹,
Л.С. Яблонь¹, Б.І. Рачій¹

Вплив ортофосфорної кислоти на енергоємні параметри пористих вуглецевих електродних матеріалів

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 76018 Івано-Франківськ, Україна,
volodymyr.mandzyuk@pnu.edu.ua

²Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, 03142 Київ, Україна

У роботі досліджено вплив концентрації ортофосфорної кислоти як активуючого агента на пористу структуру вуглецевих матеріалів, отриманих із кісточок абрикоса, та енергоємні параметри електрохімічних конденсаторів, сформованих на їх основі. Встановлено, що в кислотноактивованих пористих вуглецевих матеріалах (ПВМ), змінюючи відношення маси активуючого агента до маси вихідної сировини, можна контролювати розподіл пор за розмірами в межах 0,5-20 нм та питому площу поверхні в діапазоні 775-1830 м²/г. Використання методів циклічної вольтамперометрії, імпедансної спектроскопії та хронопотенціометрії дало можливість встановити емнісний характер процесів накопичення заряду в кислотноактивованих ПВМ, а також визначити вклад пор певного розміру в питому електроємність системи ПВМ/електроліт.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, активуючий агент, питома поверхня, розподіл пор за розмірами, питома емність, електрохімічний конденсатор.

Подано до редакції 16.01.2023; прийнято до редакції 25.01.2023.

Вступ

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), володіючи рядом унікальних властивостей, широко використовуються для очищення питної води від органічних домішок [1, 2], розділення та зберігання газів [3, 4], виготовлення електродів електрохімічних конденсаторів (ЕК) [5-8] та літійових джерел струму [9, 10]. У наш час ПВМ виготовляють із сировини природного та штучного походження. Перевага надається першим, оскільки вони є дешевими та екологічно чистими. В останні роки проводяться дослідження з отримання ПВМ із сільськогосподарських відходів, таких як кісточка вишні та абрикосів [11], шкаралупа кокосових горіхів [12], кукурудзяні качани [13], волокна льону і коноплі [14] та ін. Плоди абрикоса є важливою сировиною в харчовій промисловості, його насіння використовують у медицині та косметології.

Відходами даного виробництва є абрикосові кісточки, які можна використовувати як вихідну сировину для отримання високопористого вуглецю, що вирішує також проблему утилізації відходів харчової промисловості, які призводять до забруднення навколишнього середовища.

Найбільш поширеними методами отримання ПВМ є фізична або хімічна активація вуглецевмісної сировини [15-17], а також методи темплатного синтезу [18, 19].

Хімічна активація зазвичай відбувається при температурах (400-800°C) і супроводжується використанням зневоднюючих агентів (фосфорна кислота, хлористий цинк, гідроксид калію). Хімічну активацію розглядають як реакцію між твердим прекурсором та хімічним реагентом. Маса кінцевого продукту та його структура залежать від концентрації і співвідношення вихідних компонентів, температури та часу активації. Необхідною умовою при хімічній

активації є видалення залишкових активаційних реагентів та неорганічного залишку, які містяться у вихідному карбонізованому матеріалі. При хімічній активації рослинної сировини ортофосфornoю кислотою, остання виступає в ролі зневоднюючого агента, який інгібує утворення смоли, що призводить до збільшення масового виходу пористого вуглецю і зниження температури та часу активації в порівнянні з методами фізичної активації [20]. Змішування ортофосфornoї кислоти з подрібненими абрикосовими кісточками призводить до фрагментації целюлози, геміцелюлози та лігніну. Кислота відділяє волокна целюлози і спричиняє часткову деполімеризацію геміцелюлози та лігніну, що призводить до зменшення механічної міцності частинки та її набухання. На даному етапі ортофосфorna кислота, призводить до первинної карбонізації вихідної сировини (BC) [20]. При отриманні активованого вуглецю шляхом хімічної активації вихідної сировини ортофосфornoю кислотою важливим є співвідношення між кількістю кислоти та прекурсору для розвитку пористої структури отриманого продукту. Тому метою даної роботи є дослідження впливу концентрації ортофосфornoї кислоти на структуру ПВМ та енергоємні параметри електрохімічних конденсаторів, сформованих на його основі.

I. Матеріали та методи дослідження

Вихідною сировиною для отримання пористого вуглецю були кісточка абрикоса, висушені та подрібнені до фракції 0,25-1 мм. Отриманий матеріал ділили на порції масою 8 г і змішували з 50 г ортофосфornoї кислоти. Концентрація кислоти змінювалася від 4 до 32 % з кроком 4 %. Відношення маси активуючого агента до маси вихідної сировини $Y = m(\text{H}_3\text{PO}_4)/m(\text{BC})$ становило відповідно 0,25:1; 0,5:1; 0,75:1; 1:1; 1,25:1; 1,5:1; 1,75:1 та 2:1. Отриману суміш ретельно перемішували протягом 1-2 годин, після чого висушували при 100°C впродовж 24 годин до досягнення сталої маси. Потім суміш поміщали у вертикальну циліндричну піч та нагрівали до 550°C при швидкості 10°C/хв. в аргонівій атмосфері при швидкості потоку газу 30 мл/хв. При досягненні заданої температури проводили ізотермічну витримку протягом 60 хв. Після охолодження отриманого матеріалу до кімнатної температури проводили відмивання гарячою дистильованою водою до нейтрального рН та висушували при 80°C до досягнення постійної маси. Отримані матеріали позначено відповідно до відношення маси кислоти до маси вихідної сировини (табл. 1).

Термічні перетворення вихідного матеріалу та матеріалів, модифікованих ортофосфornoю кислотою, вивчали з використанням синхронного термоаналізатора STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) в режимі лінійного нагрівання зі швидкістю 10°C/хв в аргонівій атмосфері при швидкості потоку газу 30 мл/хв та температурному інтервалі 20-600°C. Зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання представлена кривою ТГ

(точність вимірювання 10^{-6} кг), швидкість зміни маси – кривою ДТГ. Як порівняльний еталон використовували порожній тигель із Al_2O_3 . Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням чи виділенням енергії.

Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ визначали за ізотермами адсорбції / десорбції азоту. Вимірювання величини адсорбції / десорбції азоту, залежно від тиску адсорбату, проводилося за температури кипіння зрідженого азоту ($T = 77$ K) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед вимірюваннями дослідні матеріали прожарювалися у вакуумі за температури 180°C впродовж 24 годин. Загальну питому поверхню пор (S_n) визначали методом ВЕТ, питому поверхню ($S_{\text{мікро}}$) та об'єм ($V_{\text{мікро}}$) мікропор t -методом, поверхню ($S_{\text{мезо}}$) та об'єм ($V_{\text{мезо}}$) мезопор розраховували як різницю між загальною поверхнею (об'ємом) пор та мікропор. Загальний об'єм пор (V) визначали за кількістю адсорбованого азоту при тиску $p/p_0 \approx 1$ (де p і p_0 – тиск пари азоту і тиск його насиченої пари за температури 77 K відповідно). Розрахунок розподілу пор за розмірами (РПР) здійснювали методом NLDFT (nonlocal density functional theory) у наближенні щільноподібних пор.

Електрохімічні дослідження системи ПВМ/електроліт проводили в трьохелектродних комірках (рис. 1). Робочий електрод (1) формували із ПВМ, струмопровідної добавки і зв'язуючого матеріалу у відношенні 75:20:5 мас.%, відповідно. Допоміжним служив платиновий електрод (3), а електродом порівняння (2) – хлор-срібний (Ag/AgCl), який поміщали в 3,5 М водний розчин KCl (6) і об'єднували з робочою камерою через агар-агаровий сольовий місток (5). Як електроліт (4) використовували 30 % водний розчин KOH . За кімнатної температури потенціал робочого електроду відносно електроду порівняння становив -0,33 – -0,28 В.

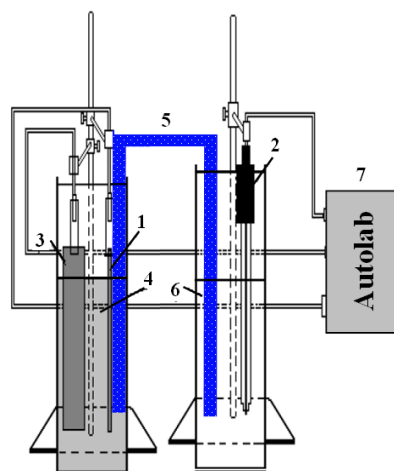


Рис. 1. Схема трьохелектродної комірки для електрохімічних досліджень.

Таблиця 1.

| Позначення кислотноактивованих ПВМ | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Y | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1,00 | 1,25 | 1,50 | 1,75 | 2,00 |
| Зразок | C025 | C050 | C075 | C100 | C125 | C150 | C175 | C200 |

Експлуатаційні характеристики лабораторних зразків електрохімічних конденсаторів визначали в двоелектродній комірці (рис. 2).

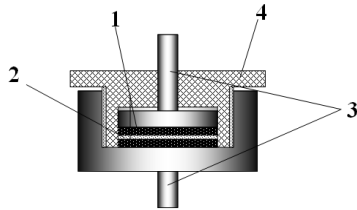


Рис. 2. Схема комірки для вимірювання ємності ЕК: 1 – електрода; 2 – сепаратор; 3 – струмовідводи; 4 – ізоляційна кришка.

Електрода ЕК “гудзикового” типу готувалися шляхом запресовування суміші ПВМ, струмопровідної добавки і зв’язуючого матеріалу у співвідношенні 75:20:5 мас.% у нікелеву сітку. Сформовані електрода розділяли сепаратором та поміщали в двоелектродну комірку, яку після заливки електролітом герметично закривали.

Для дослідження електрохімічних властивостей ЕК з електродами на основі дослідних зразків ПВМ застосовували методи циклічної вольтамперометрії, імпедансної спектроскопії та хронопотенціометрії. Вимірювання проводили з використанням спектрометра Autolab (“ECO CHEMIE”, Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA-2.

Циклічні вольтаграми отримано в області потенціалів від -1 до 0,2 В для трьохелектродних комірок і від 0 до 1 В для двоелектродних комірок при швидкості сканування $s \div 50$ мВ/с. За допомогою вольтамперометрії визначають залежність струму від прикладеного потенціалу, який періодично лінійно змінюється протягом певного часу із швидкістю $s = \pm \frac{dU}{dt}$. Відповідний струм конденсатора з електроємністю C подається як $I = C \frac{dU}{dt} = C \cdot s$. При низьких швидкостях сканування ємність ЕК задається рівністю $C = I/s$ [21]. Повний заряд, накопичений на поверхні електрода, обчислюють шляхом інтегрування функції $C(U, t)$ за часом $q = \int_{u_2}^{u_1} C(U) \frac{dU}{dt} dt = \int_{u_2}^{u_1} C(U) dU$. Ємність обчислювали як відношення сумарного заряду до величини вікна потенціалів, в якому проводились дослідження $C = q/U$. Для оцінки ефективності роботи ЕК визначали залежність ємності від швидкості зміни прикладеного потенціалу.

Імпедансні годографи (або діаграми Найквіста) $Z'' = f(Z')$, де Z' та Z'' – дійсна та уявна частини комплексного опору системи відповідно, отримували у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ.

Хронопотенціометричні дослідження проводили в діапазоні напруг $0 \div 1$ В, струм заряджання/розряджання конденсатора змінювався в

межах від 10 до 50 мА з кроком 10 мА. Питому ємність електродного матеріалу ЕК розраховували за формулою

$$C = \frac{2It}{(U_{max} - \Delta U)m},$$

де I – струм заряду/розряду, t_p – час розряду, U_{max} – максимальна напруга, ΔU – спад напруги при замиканні розрядного кола, m – маса ПВМ.

II. Результати та обговорення

На рис. 3 представлені ТГ та ДТГ криві, отримані для вихідної рослинної сировини внаслідок нагріву до температури 600°C. В інтервалі 50-200°C зменшення маси досліджуваних зразків на 8-10 % пов’язано з видаленням сорбованої води, яка міститься в матеріалі. При температурі 250°C починається процес карбонізації та розкладання геміцелюлози і целюлози, який триває до 450°C, тут втрата маси складає 55 %. Наступний інтервал температур (450-600°C) пов’язаний із утворенням напівкоксу з невеликою втратою маси ~ 5 %.

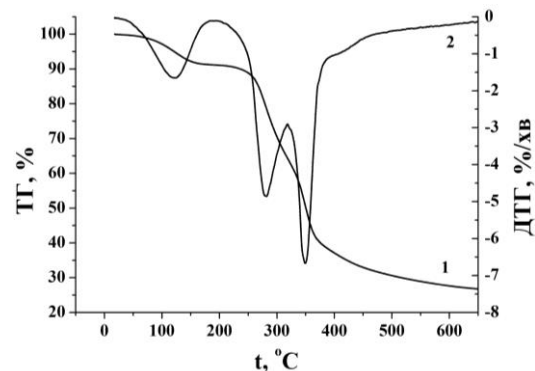


Рис. 3. Термограма вихідної сировини (1-ТГ, 2-ДТГ).

На рис. 4 представлені результати термогравіметричних досліджень для матеріалів, імпрегнованих ортофосфорною кислотою при величині $Y = 0,25$ та $0,50$ (зразки C025, C050).

На даних термограмах практично відсутня перша ділянка втрати маси за рахунок сорбованих форм води. Ймовірно, ортофосфорна кислота при низьких концентраціях (рис. 4, а) найперше реагує з геміцелюлозою та лігніном, що призводить до різкого спаду маси, починаючи з 100°C. Після 450°C втрата маси при збільшенні температури сповільнюється до 0,5 %/хв. На даному етапі проходить завершальне окислення вуглецевого матеріалу після реакції з кислотою. Загальна втрата маси вихідної сировини в даному інтервалі температур становить 45 %. При більшому вмісті ортофосфорної кислоти (рис. 4, б), температура карбонізації целюлози зменшується, що впливає з наявності тільки одного піку на ДТГ-

кривій. В інтервалі температур 150-500°C утворюються мікро- і мезопори, що є наслідком взаємодії ортофосфornoї кислоти з біополімерами (лігнін, геміцелюлоза та целюлоза). Подальше зростання концентрації ортофосфornoї кислоти не призводить до відмінностей ТГ і ДТГ кривих (рис. 5). Для всіх зразків загальна втрата маси становить 40-50 %, що менше в порівнянні з вихідною рослинною сировиною.

Ортофосфorna кислота виступає в ролі активуючого агента і сприяє зневодненню первинного матеріалу, що призводить до зменшення температури деградації матеріалу, збільшення маси отриманого карбонізованого вуглецевого матеріалу та сприяє утворенню його пористої структури.

За даними низькотемпературної порометрії (табл. 2) ПВМ характеризується мікропористою структурою (внесок мікропор становить 95 %) та розвинутою площею поверхні при низьких концентраціях ортофосфornoї кислоти (зразки C025, C050, C075). Зразки C100 та C125 мають максимальні значення питомої площі поверхні (1600-1850 м²/г), яка, в основному, забезпечується мікропорами (90-95 %). Максимальний сумарний об'єм пор 1,231 см³/г, який забезпечується в основному мезопорами

(близько 57 %), характерний для матеріалу C150. При подальшому збільшенні Y спостерігається зменшення як загальної площі поверхні вуглецю, так і об'єму пор (зразки C175 і C200). Таким чином, змінюючи відношення Y від 0,25 до 1,25, отримуємо мікропористий вуглецевий матеріал, а при $Y = 1,25 \div 2,00$ формуються мезопори, які становлять близько 50 % від загальної площі та 75 % від загального об'єму пор.

Таблиця 2.

Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ

| Зразок | S_{BET} , 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 |
|--------|--------------------------------------|--|---------------------------------------|--------------------------|---|--|
| C025 | 775 | 745 | 30 | 0,336 | 0,303 | 0,033 |
| C050 | 880 | 870 | 10 | 0,360 | 0,354 | 0,006 |
| C075 | 1340 | 1290 | 50 | 0,575 | 0,535 | 0,040 |
| C100 | 1635 | 1520 | 115 | 0,804 | 0,687 | 0,117 |
| C125 | 1830 | 1760 | 70 | 0,856 | 0,779 | 0,077 |
| C150 | 1510 | 645 | 865 | 1,231 | 0,319 | 0,912 |
| C175 | 1335 | 712 | 623 | 1,095 | 0,334 | 0,761 |
| C200 | 1120 | 560 | 560 | 0,851 | 0,243 | 0,608 |

За даними циклічної вольтамперометрії (рис. 6 і

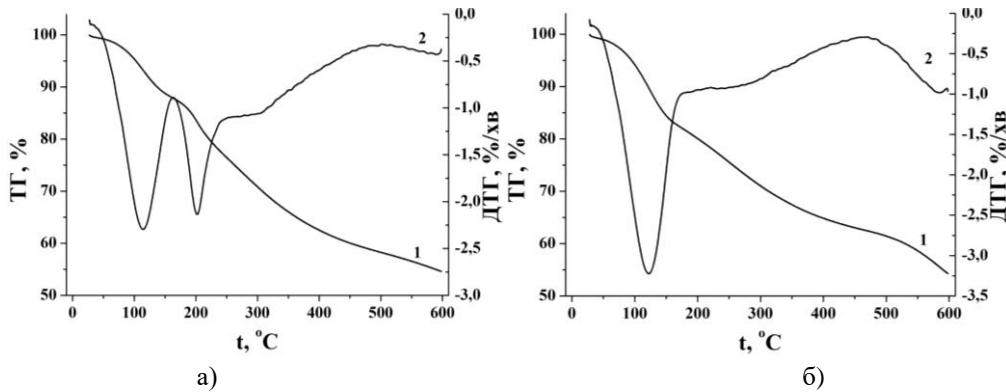


Рис. 4. Термограми зразків C025 (а) і C050 (б) (1-ТГ, 2-ДТГ).

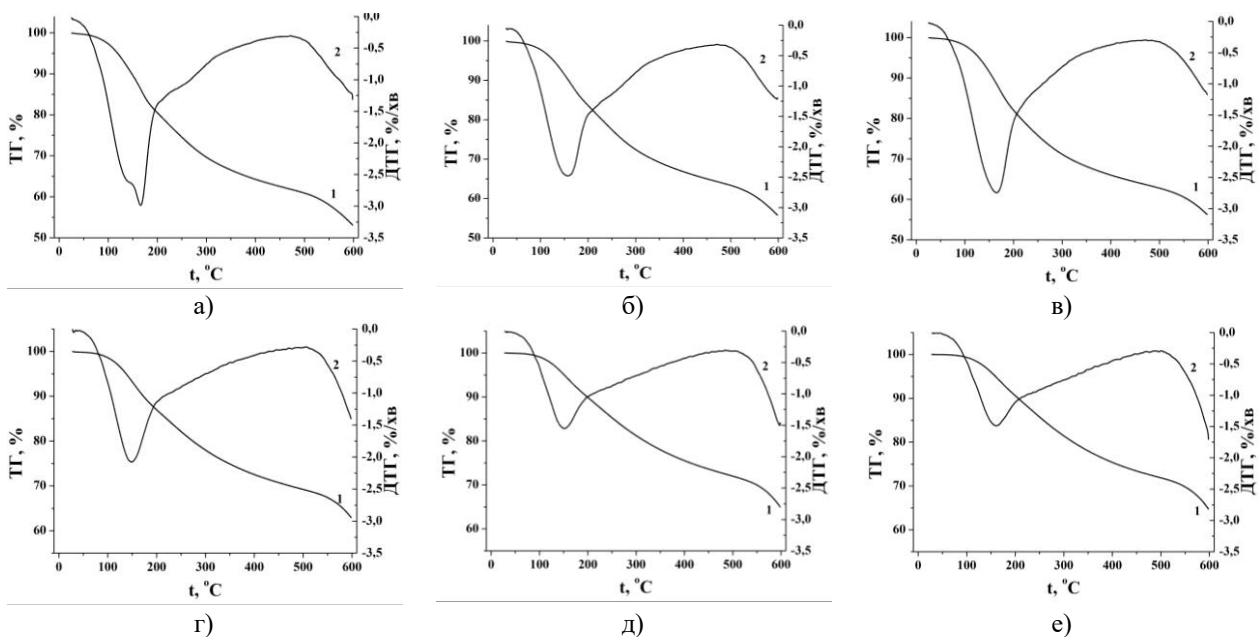


Рис. 5. Термограми зразків C075 (а), C100 (б), C125 (в), C150 (г), C175 (д) і C200 (е) (1-ТГ, 2-ДТГ).

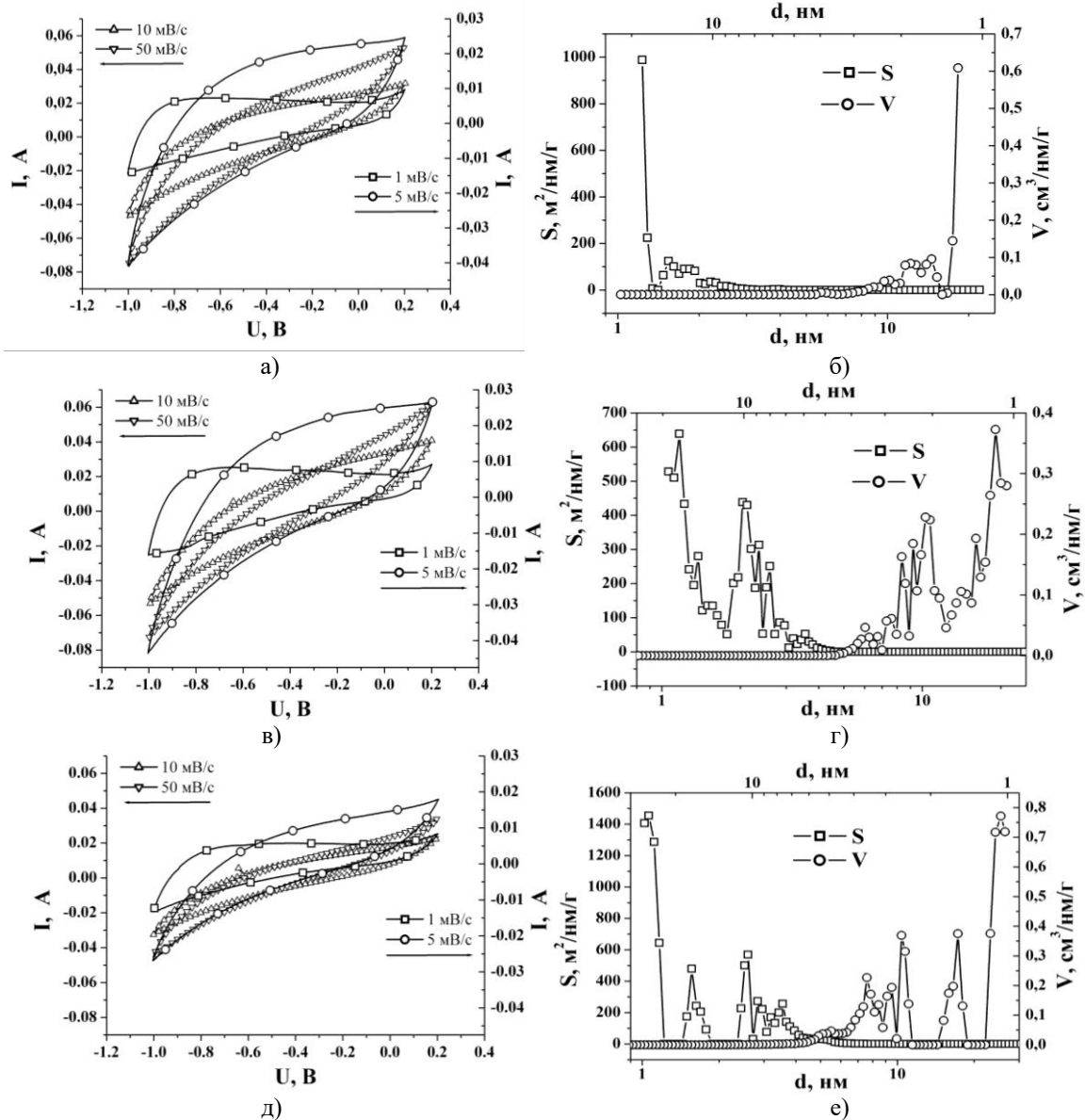
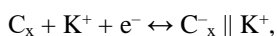


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми та розподіл пор за розміром для зразків C025 (а, б), C075 (в, г), C125 (д, е).

рис. 7) слідує, що для кислотноактивованих ПВМ в досліджуваному діапазоні потенціалів відсутні редокс піки, що вказує на електростатичну взаємодію йонів електроліту з розвинутою поверхнею електроду. Залежно від швидкості сканування s спостерігається виражена несиметричність відносно нульового струму, а також відмінність в кількості пропущеного заряду при анодній і катодній поляризації при малих значеннях s ($1 \div 5$ мВ/с). Несиметричність даних кривих відносно потенціалу нульового заряду вказує на відмінність між величиною накопиченого заряду йонами K^+ і OH^- групами. Величина струму у від'ємній області потенціалів перевищує значення відповідних струмів у додатній області в 1,5 - 2 рази, що вказує на домінування накопичення заряду за рахунок йонів K^+ , відповідно до реакції:



де C_x – поверхня пористої структури вуглецевого

матеріалу; K^+ – катіони електроліту; \parallel – подвійний електричний шар (ПЕШ), в якому акумулюється заряд за механізмом фізичної адсорбції [21].

За умови $0,25 \leq Y \leq 1,25$ спостерігається збільшення питомої площі поверхні від 770 до 1800 m^2/g (рис. 6, б, г, е), проте чіткої кореляції між струмами на вольтамперограмах (рис. 6, а, в, д) і площею питомої поверхні не спостерігається. При низьких швидкостях сканування вольтамперограми ПВМ при $0,25 \leq Y \leq 1,00$ практично не відрізняються, хоча поверхня зростає у два рази. Матеріали C100 та C125 володіють більшою питомою поверхнею порівняно з іншими зразками, проте струми при циклюванні є дещо нижчими ніж для зразків з $Y < 1$. Однією з причин є велика кількість пор розміром меншим за 1 нм (рис. 6, е), які роблять значний вклад у величину площі поверхні, але є важкодоступними для йонів електроліту під час циклювання. Зростання швидкості сканування понад 10 мВ/с призводить до спотворення форм вольтамперограм, що є наслідком

збільшення внутрішнього опору через низьку електропровідність даних матеріалів, оскільки вони отримані при температурах 550°C.

Вольтамперограми для мезопористих вуглецевих матеріалів в додатній області потенціалів при низьких швидкостях сканування мають наближену до прямокутної форму (рис. 7). У даній області заряд накопичується завдяки формуванню ПЕШ гідроксильними групами на поверхні вуглецю. Низька рухливість OH груп проявляється у зміні ходу вольтамперограм при незначному зростанні швидкості сканування.

Значення питомої ємності вуглецевих матеріалів залежно від швидкості сканування подані в табл. 3.

Із аналізу даних табл. 3 слідує, що максимальна ємність системи ПВМ/КОН досягається при використанні ПВМ з розподілом пор у межах 1-3 нм, тобто для мікропористих матеріалів із незначною часткою транспортних мезопор.

На основі зразків, які володіють максимальною питомою ємністю (C075, C100 та C125), виготовлено

лабораторні макети ЕК. На циклічних вольтамперограмах ЕК видно, що при низьких швидкостях сканування (1-5 мВ/с) їх форма та величина анодних і катодних струмів є однаковою (рис. 8). Збільшення ν понад 5 мВ/с призводить до появи на вольтамперограмах максимуму в діапазоні потенціалів 0,2-0,6 В. Особливо даний ефект проявляється для серії вуглецевих матеріалів з мікропористою структурою та великою питомою площею поверхні (рис. 8, в).

Зміну форми вольтамперограм пов'язують із швидким зростанням концентрації йонів на поверхні електродів при незначному підвищенні потенціалу ЕК, що призводить до зростання величини струму [22]. Найбільше значення струму відповідає потенціалу 0,2 В (рис. 8, в), в околі якого концентрація йонів є максимальною. Подальше накопичення йонів на поверхні електродів ускладнюється та сповільнюється, що проявляється у зменшенні величини струму при зростанні потенціалу ЕК.

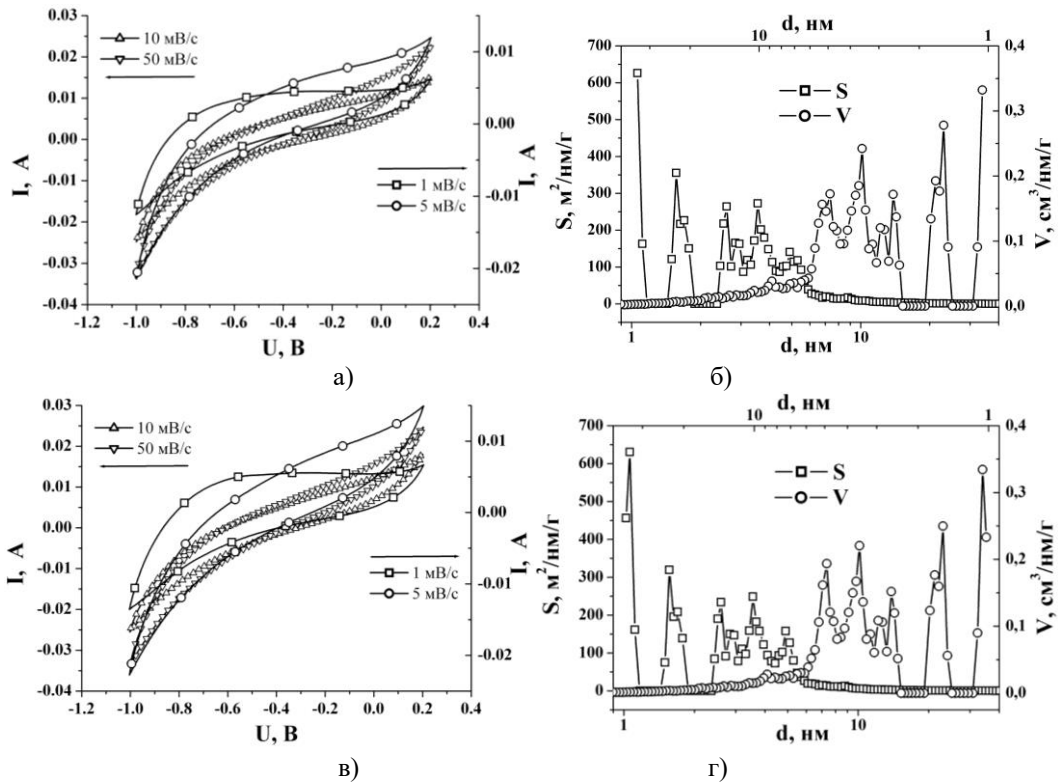


Рис. 7. Циклічні вольтамперограми та розподіл пор за розміром для мезопористих вуглецевих матеріалів C175 (а, б) і C200 (в, г).

Таблиця 3.

Залежність питомої ємності (Ф/г) кислотоактивованих ПВМ від швидкості сканування при потенціалі -0,4 В

| Зразок | 1 мВ/с | 2 мВ/с | 3 мВ/с | 4 мВ/с | 5 мВ/с | 10 мВ/с |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| C025 | 99,2 | 92,7 | 82,0 | 69,1 | 61,0 | 23,2 |
| C050 | 132,8 | 119,8 | 101,7 | 84,1 | 72,8 | 25,7 |
| C075 | 140,7 | 123,8 | 101,9 | 82,1 | 68,7 | 34,3 |
| C100 | 148,4 | 130,4 | 108,0 | 85,3 | 69,7 | 40,0 |
| C125 | 99,1 | 71,3 | 52,8 | 39,6 | 32,0 | 15,7 |
| C150 | 61,4 | 25,9 | 16,6 | 11,5 | 8,8 | 4,0 |
| C175 | 76,4 | 45,3 | 31,4 | 22,2 | 12,4 | 8,7 |
| C200 | 68,6 | 45,8 | 26,3 | 18,5 | 9,3 | 7,0 |

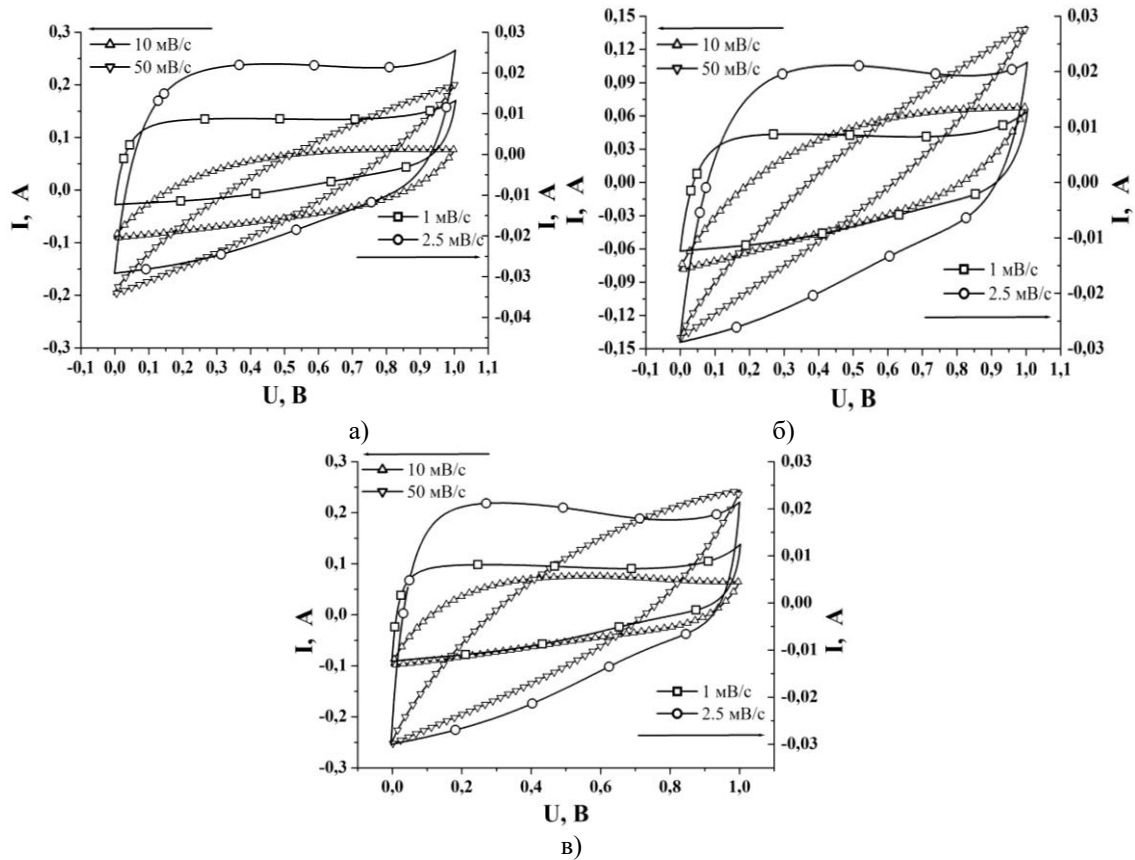


Рис. 8. Циклічні вольтамперограми для ЕК, виготовлених на основі ПВМ С075 (а), С100 (б) та С125 (в).

При $s \geq 20$ мВ/с відбувається зростання внутрішнього опору ЕК, що проявляється у зміні форми вольтамперограми при переході від ємнісної до резистивної, питома ємність ПВМ при цьому спадає у декілька разів (рис. 9).

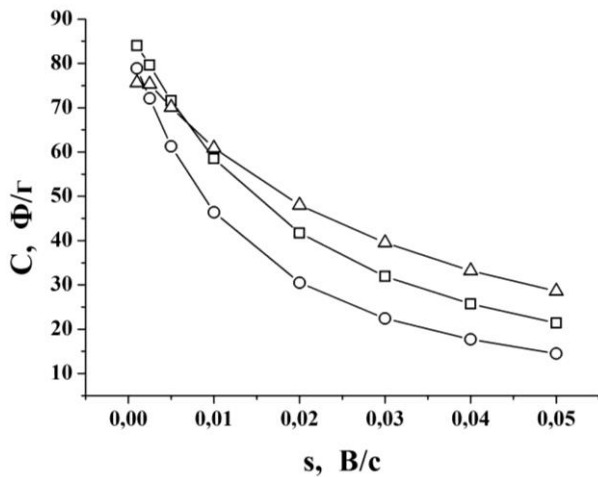


Рис. 9. Залежність питомої ємності ПВМ від швидкості сканування для матеріалів С075 (-○-), С100 (-□-) і С125 (-△-).

Властивості електрохімічної системи ПВМ/електроліт залежно від прикладеного електродного потенціалу вивчено методом імпедансної спектроскопії. Отримані діаграми Найквіста (рис. 10) дають можливість оцінити вплив пористої структури вуглецевого матеріалу та його електричних характеристик на параметри системи

залежно від йонів використовуваного електроліту. Значення питомої ємності та електроопору ПВМ при різних величинах електродного потенціалу дають важливу інформацію про ефективність його використання у якості матеріалу електрода ЕК.

В діапазоні потенціалів $-1 \div -0,4$ В діаграми Найквіста (рис. 10) мають вигляд, характерний для ЕК з домінуючим ємнісним процесом накопичення заряду на межі розділу ПВМ/електроліт, що виражається майже вертикальною ділянкою на діаграмі при низьких частотах. При зростанні електродного потенціалу від $-0,4$ до $0,2$ В на всіх годографах у височастотній області з'являється півколо, яке пов'язують із перебігом фарадеївських процесів на електроді [23]. В досліджуваному випадку редокс реакції відбуваються за участю OH^- груп. Діаграми Найквіста в діапазоні середніх та низьких частот представлені прямою лінією з різним кутом нахилу, який залежить від прикладеного потенціалу, та характеризує різні механізми накопичення заряду в системі ПВМ/електроліт. Зростання електродного потенціалу в додатну область призводить до зменшення кута нахилу годографа в межах $40^\circ \leq \varphi \leq 50^\circ$, що вказує на дифузійні процеси в даній електрохімічній системі.

Для встановлення взаємозв'язку пористої структури та питомої ємності ПВМ у водному розчині КОН діаграми Найквіста моделюються еквівалентною електричною схемою або визначають питому ємність, використовуючи розрахункові формули, які не вимагають модельних припущень [24]. Повний комплексний опір у колі змінного струму згідно закону Ома рівний:

$$Z^* = \frac{U_0 e^{j\omega\tau}}{I_0 e^{j(\omega\tau+\varphi)}} = \frac{U_0}{I_0} e^{-j\varphi} = Z \cos \varphi - jZ \sin \varphi = Z' - jZ'', \quad (1)$$

де U_0, I_0 – амплітуди напруги і струму, ω – кутова частота, φ – кут зсуву фаз, j – уявна одиниця ($j = \sqrt{-1}$).

Основним елементом в імпедансних моделях є електроопір R . В частотній області $Z_R(j\omega) = R$ моделює пропорційну залежність між параметрами стану – струму і напруги та відображає відсутність зсуву фаз між даними параметрами. Імпеданс цього елемента відображає частотно незалежну складову речовини, тобто $\text{Re } Z_R = R$, а $\text{Im } Z_R = 0$.

Параметр $1/C$ є коефіцієнтом пропорційності між напругою U_C і інтегралом від функції залежності струму від часу, який протікає через даний елемент і характеризується співвідношенням $U_C(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt + U_C(t_0)$. У частотній області дане співвідношення записується у вигляді $Z_C(j\omega) = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C}$. Елемент Z_C містить лише реактивну складову, яка для додатних значень C є від'ємною, тобто

відображає затримку по фазі на $\pi/2$. При цьому із збільшенням частоти імпеданс пропорційно зменшується. Напруга на елементі пропорційна заряду, який накопичився на ньому.

У досліджуваних електрохімічних системах годографи імпедансу (рис. 10) вказують на те, що крім ємності ПЕШ, має місце псевдоємнісне накопичення енергії. Отримані годографи можна промоделювати еквівалентними схемами, зображеними на рис. 11.

Теоретично дані схеми описуються наступним чином [25]:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{1/j\omega C_{dl}} + \frac{1}{R_F + 1/j\omega C_p} = j\omega C_{dl} + \frac{j\omega C_p}{j\omega R_F C_p + 1}, \quad (2)$$

де C_{dl} – ємність ПЕШ, C_p – псевдоємність, R_F – фарадеївський опір.

При дуже низьких частотах ($\omega \rightarrow 0$) і/або невеликих значеннях R_F отримаємо

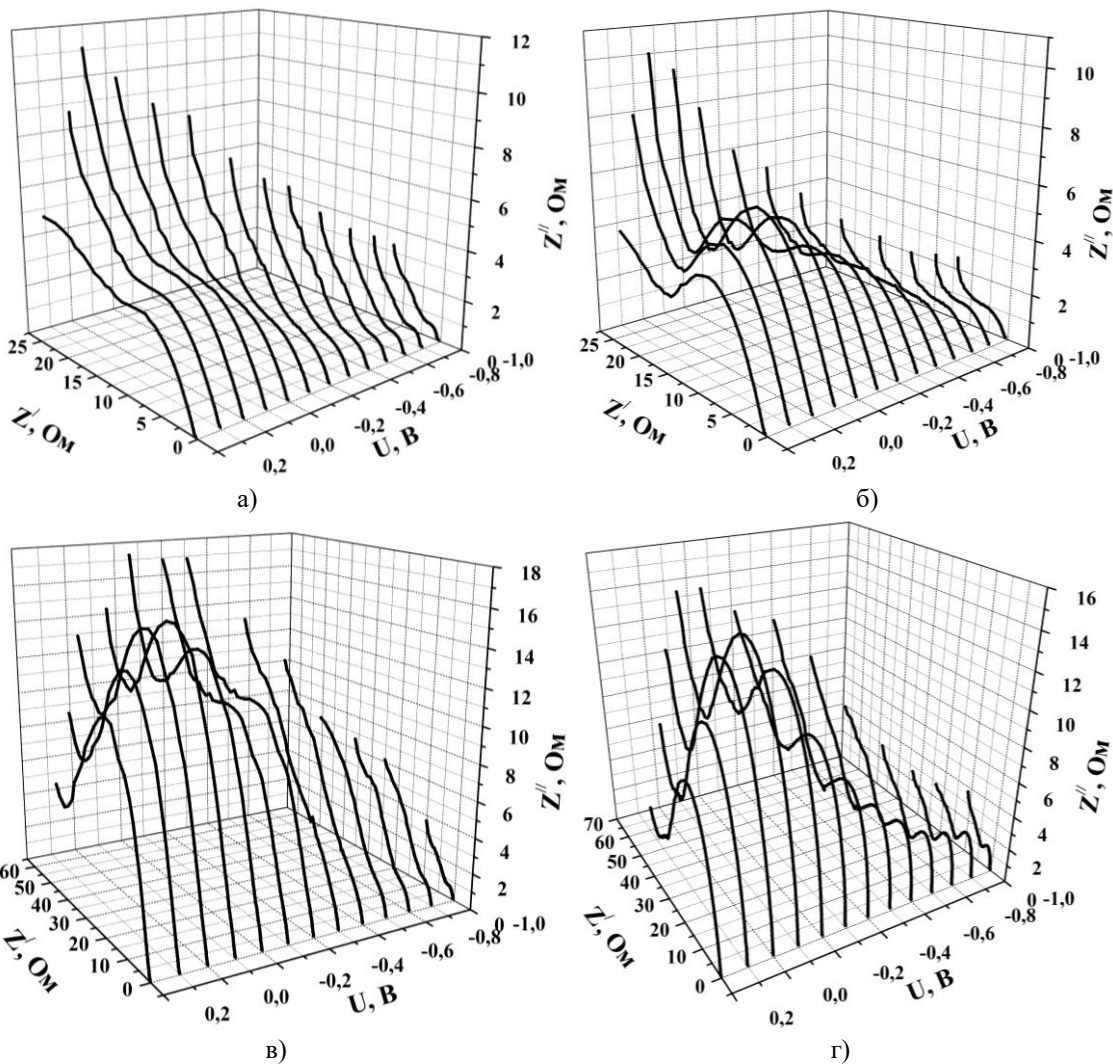


Рис. 10. Діаграми Найквіста для систем ПВМ/КОН на основі матеріалів C025 (а), C075 (б), C125 (в) та C200 (г) при різних прикладених потенціалах.

$$\frac{1}{Z} = j\omega(C_{dl} + C_p), C = C_{dl} + C_p.$$

При достатньо високих частотах ($j\omega R_F C_p \gg 1$) отримаємо

$$Z = \frac{R_F}{1 + j\omega R_F C_{dl}}.$$

Загальну ємність системи обчислено, використовуючи рівняння (2) за умови, що $\omega \rightarrow 0$ (рис. 12).

Питома ємність ПВМ залежить від величини електродного потенціалу (рис. 12), внаслідок зміни вільного заряду поверхні при її поляризації у додатну чи від'ємну сторону. Проводячи електрохімічні дослідження в трьохелектродній комірці, встановлено, що потенціал вуглецевого матеріалу відносно електроду порівняння становив -0,33 – -0,28 В. В діапазоні даних потенціалів на вольт-фарадних залежностях є мінімум, який у відсутності специфічних ефектів на поверхні електрода відповідає потенціалу нульового заряду [26]. На вольт-фарадних залежностях даний мінімум зміщений у додатну сторону, що пов'язано із адсорбцією на поверхні ПВМ молекулярного кисню в КОН електроліті [27]. При потенціалі нульового заряду питома ємність ПВМ становить 15-45 Ф/г, що вказує на здатність до самовільного заряду пористої структури, який відбувається за електростатичним механізмом.

При від'ємній поляризації максимальна питома ємність ПВМ становить 150 Ф/г і зменшується при зростанні електродного потенціалу. В області додатних потенціалів (0,1-0,2 В) ємність зменшується на 25-40 %. Стационарні потенціали вуглецевих матеріалів знаходяться в діапазоні -0,25 – 0,05 В, у

якому ПЕШ сформований гідратованими йонами електроліту [21]. Дана область характеризується зростанням ємності при від'ємній поляризації та зменшенням при додатній поляризації. Використання водного розчину КОН як електроліту призводить до зміни хімічних потенціалів йонів, внаслідок чого розширюється вікно потенціалів заряду ПЕШ за електростатичним механізмом (з -0,01 ÷ -0,25 В [21] до -0,01 ÷ -0,49 В [27]) і зсуву робочих потенціалів зі вкладом електросорбції водню (з -0,25 ÷ -0,65 В до -0,49 ÷ -0,9 В). Додатна поляризація в діапазоні -0,01 ÷ 0,1 В приводить до електросорбції гідроксильних груп [27]. При високих додатних потенціалах (понад 0,2 В) процес електросорбції може призвести до збільшення необоротних реакцій, таких як утворення молекул води.

Для встановлення кореляції між питомою площею поверхні пор різного діаметру та ємністю системи ПВМ/електроліт, визначено питому ємність ПВМ хронопотенціометричним методом при різних робочих струмах (рис. 13).

Враховуючи те, що йон калію може мати дві гідратні оболонки радіусом 0,266 і 0,36 нм [28], припускають що пори з діаметром більшим від 0,5 нм є електрохімічно доступними для заряду в КОН електроліті [29]. Розмір йона електроліту та величина пор буде впливати на максимальну ємність ПЕШ. Найвища енергія адсорбційної взаємодії ПВМ з молекулами електроліту спостерігається у вузьких порах розміром 0,5-1 нм. Пори розміром більше 2 нм служать транспортними каналами для потрапляння електроліту в робочі пори.

Прослідковується взаємозв'язок питомої площі поверхні ПВМ (табл. 4) та величини питомої ємності (рис. 13).

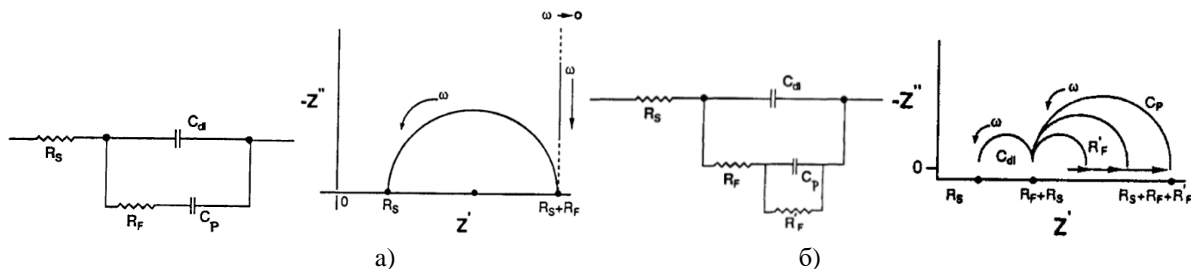


Рис. 11. Найпростіші еквівалентні схеми ЕК та їх годографи [25].

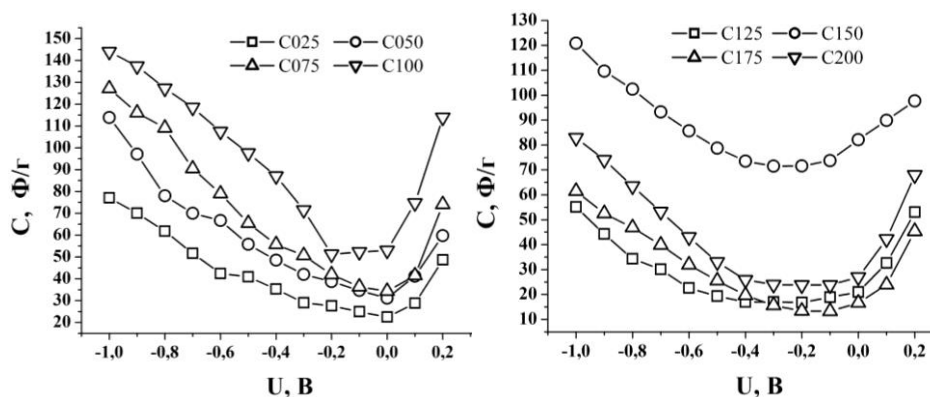


Рис. 12. Залежність питомої ємності ПВМ від електродного потенціалу.

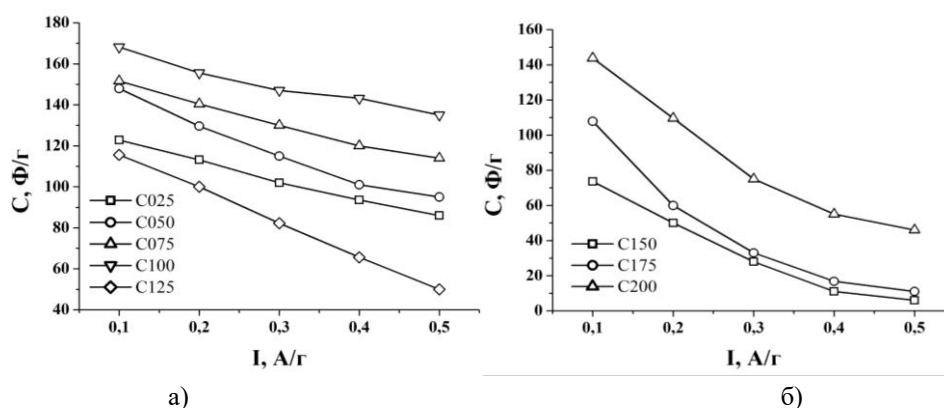


Рис. 13. Залежність питомої ємності від розрядного струму для мікропористих (а) та мезопористих (б) вуглецевих матеріалів.

Таблиця 4.

Залежність питомої площі поверхні ПВМ (м²/г) від розміру пор

| Розмір пор, нм | Зразок | | | | | | | |
|----------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|
| | C025 | C050 | C075 | C100 | C125 | C150 | C175 | C200 |
| 1,05-1,25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1048 | 486 | 414 | 0 |
| 1,25-1,45 | 620 | 751 | 885 | 790 | 118 | 6 | 15 | 554 |
| 1,45-1,65 | 9 | 20 | 40 | 54 | 3 | 57 | 1 | 2 |
| 1,65-1,85 | 2 | 12 | 24 | 26 | 60 | 65 | 43 | 48 |
| 1,85-2,05 | 7 | 14 | 22 | 13 | 17 | 27 | 21 | 23 |
| 2,05-2,25 | 27 | 23 | 62 | 67 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 2,25-2,45 | 26 | 20 | 64 | 107 | 0 | 35 | 0 | 0 |
| 2,45-2,65 | 15 | 7 | 37 | 75 | 23 | 47 | 9 | 10 |
| 2,65-2,85 | 12 | 9 | 36 | 68 | 81 | 53 | 36 | 41 |
| 2,85-3,05 | 6 | 2 | 15 | 40 | 37 | 36 | 26 | 29 |
| 3,05-3,25 | 4 | 2 | 9 | 32 | 31 | 31 | 23 | 25 |

Із табл. 4 слідує, що зростання площі пор розміром 1,25-1,65 нм призводить до зростання питомої ємності ПВМ. Для матеріалів C075 і C100, крім заданого діапазону пор, значний внесок у загальну площу роблять пори розміром 2,05-2,65 нм, які служать транспортними каналами для електроліту. Вклад транспортних пор проявляється у мінімальному зменшенні питомої ємності при зростанні розрядного струму. Вуглецеві матеріали C125 ÷ C175, в яких переважають пори розміром 1,05-1,25 нм, мають питому ємність на 35 - 50 % нижчу, ніж попередні зразки, що ймовірно спричинено наявністю пор лише у вузькому діапазоні. Наявність пор розміром 1,25-1,45 нм значної площі (554 м²/г) для зразка C200 сприяє зростанню ємності ПВМ. Проте незначна кількість пор у діапазоні 1,65-1,85 нм призводить до різкого спаду його питомої ємності при незначному зростанні розрядного струму. Таким чином, змінюючи відношення маси активуючого агента (ортофосфornoї кислоти) до маси вихідної рослинної сировини, можна впливати на розподіл пор за розмірами ПВМ, що в свою чергу дозволяє контролювати його питому електроємність.

встановлено, що додавання 4-8 % ортофосфornoї кислоти до вихідної сировини призводить до більш різкого спаду маси при зростанні температури порівняно із вихідним матеріалом, що зумовлено одночасною взаємодією кислоти із сорбованою водою, геміцелюлозою та лігніном. Ортофосфornoї кислота сприяє зневодненню вихідного матеріалу, що призводить до зменшення температури деградації матеріалу, збільшення маси отриманого ПВМ та сприяє утворенню його пористої структури.

При зростанні Y від 0,25 до 1,25 формується вуглецевий матеріал з мікропористою структурою та сумарним об'ємом пор до 0,86 см³/г, а при подальшому збільшенні від 1,25 до 2 утворюються мезопори розміром 5-50 нм, що становлять 75 % загального об'єму пор.

З'ясовано, що накопичення ємності в ЕК відбувається за рахунок формування ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт та псевдоємності. Максимальна ємність системи ПВМ/КОН досягається при використанні мікропористих вуглецевих матеріалів C075-C125 із незначною часткою транспортних мезопор, які володіють розподілом пор у межах 1-3 нм.

Висновки

За даними термогравіметричних досліджень

Іванічок Н.Я. – кандидат фізико-математичних наук, докторант, провідний фахівець спільної навчально-наукової лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;
Колковський П.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Солтис А.М. – аспірант;
Бойчук В.М. – доктор фізико-математичних наук,

професор кафедри фізики і методики викладання;
Мандзюк В.І. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;
Яблонь Л.С. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і методики викладання;
Рачій Б.І. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] V.D. Canh, S. Tabata, S. Yamanoi, Y. Onaka, T. Yokoi, H. Furumai, H. Katayama, *Evaluation of Porous Carbon Adsorbents Made from Rice Husks for Virus Removal in Water*, *Water*, 13(9), Art. 1280 (2021); <https://doi.org/10.3390/w13091280>.
- [2] J. Li, R. Holze, S. Moyo, S. Wang, S. Li, T. Tang, X. Chen, *Three-dimensional hierarchical porous carbon derived from natural resources for highly efficient treatment of polluted water*, *Environ. Sci. Eur.*, 33, Art. 98 (2021); <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00527-6>.
- [3] S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao, *Activated Carbon for Gas Separation and Storage*, *Carbon*, 34(1) 1 (1996); [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00128-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00128-X).
- [4] Y. Wu, B.M. Weckhuysen, *Separation and Purification of Hydrocarbons with Porous Materials*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60(35), 18930 (2021); <https://doi.org/10.1002/anie.202104318>.
- [5] B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, E.A. Ivanenko, S.L. Revo, *A composite of nanoporous carbon and thermally exfoliated graphite as an effective electrode material for supercapacitors*, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51(5), 501 (2015); <https://doi.org/10.3103/S1068375515050129>.
- [6] Y.Y. Starchuk, B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, P.I. Kolkovskiy, N.Y. Ivanichok, M.O. Halushchak, *Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed Based on Nanoporous Carbon and Nickel Tungstate*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 13(6), Art. 06021 (2021); [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(6\).06021](https://doi.org/10.21272/jnep.13(6).06021).
- [7] V. Boichuk, V. Kotsyubynsky, A. Kachmar, B. Rachiy, L. Yablon, *Effect of Synthesis Conditions on Pseudocapacitance Properties of Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials*, *Journal of Nano Research*, 59, 112(2019); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.59.112>
- [8] V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, V.M. Sachko, B.I. Rachiy, Yu.O. Kulyk, I.M. Mykytyn, *Structure and Electrochemical Properties of Saccharide-derived Porous Carbon Materials*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 10(2), Art. 02018 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(2\).02018](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02018).
- [9] V.I. Mandzyuk, N.I. Nagirna, R.P. Lisovskyy, *Morphology and Electrochemical Properties of Thermal Modified Nanoporous Carbon as Electrode of Lithium Power Sources*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 6(1) Art. 01017 (2014).
- [10] R. Wang, R. Wu, C. Ding, Z. Chen, H. Xu, Y. Liu, J. Zhang, Y. Ha, B. Fei, H. Pan, *Porous Carbon Architecture Assembled by Cross-Linked Carbon Leaves with Implanted Atomic Cobalt for High-Performance Li-S Batteries*, *Nano-Micro Letters*, 13(1), Art. 151 (2021); <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00676-6>.
- [11] B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, N.Y. Ivanichok, *Specific Energy Characteristics of Nanoporous Carbon Activated by Orthophosphoric Acid*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 7(4), Art. 04077 (2015).
- [12] K.-C. Lee, M.S.W. Lim, Z.-Y. Hong, S. Chong, T.J. T., G.-T. Pan, C.-M. Huang, *Coconut Shell-Derived Activated Carbon for High-Performance Solid-State Supercapacitors*, *Energies*, 14, Art. 4546 (2021); <https://doi.org/10.3390/en14154546>.
- [13] S. Yang, K. Zhang, *Converting Corncob to Activated Porous Carbon for Supercapacitor Application*, *Nanomaterials*, 8(4), Art. 181 (2018); <https://doi.org/10.3390/nano8040181>.
- [14] R.Ya. Shvets, I.I. Grygorchak, A.K. Borysyuk, S.G. Shvachko, A.I. Kondyr, V.I. Baluk, A.S. Kurepa, B.I. Rachiy, *New nanoporous biocarbons with iron and silicon impurities: synthesis, properties, and application to supercapacitors*, *Phys. Solid State*, 56(10), 2021 (2014); <https://doi.org/10.1134/s1063783414100266>.
- [15] J. Zhou, A. Luo, Y. Zhao, *Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68(12), 1269 (2018); <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1460282>.
- [16] N.Ya. Ivanichok, O.M. Ivanichok, B.I. Rachiy, P.I. Kolkovskiy, I.M. Budzulyak, V.O. Kotsyubynsky, V.M. Boychuk, L.Z. Khrushch, *Effect of the carbonization temperature of plant biomass on the structure, surface condition and electrical conductive properties of carbon nanoporous material*, *Journal of Physical Studies* 25(3), Art. 3801 (2021); <https://doi.org/10.30970/jps.25.3801>.
- [17] I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, R.P. Lisovskyy, B.I. Rachiy, *Morphological and Electrochemical Properties of the Lactose-derived Carbon Electrode Materials*, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 8(4), Art. 04006 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04006](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04006).

- [18] C. Wang, B. Yan., J. Zheng, L. Feng, Z. Chen, Q. Zhang, T. Liao, J. Chen, S. Jiang, C. Du, S. He, *Recent progress in template-assisted synthesis of porous carbons for supercapacitors*, *Advanced Powder Materials* 1(2), Art. 100018 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2021.11.005>.
- [19] V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, V.M. Sachko, I.M. Mykytyn, *Template Synthesis of Mesoporous Carbon Materials for Electrochemical Capacitors*, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 56(1), 93 (2020); <https://doi.org/10.3103/S1068375520010123>.
- [20] W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian, *Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 88(2), 181 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004>.
- [21] A.I. Belyakov, A.M. Brintsev, N. Khodyrevskaya, *Proc. 14-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices*. Deerfield Beach, USA. 84 (2004).
- [22] H. Wang, L. Pilon, *Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances*, *Electrochim. Acta* 64, 130 (2012); (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.118>).
- [23] K.D. Pershina, K.O. Kazdobin, *Impedance spectroscopy of electrolytic materials* (Osvita Ukrainy, Kyiv, 2012).
- [24] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* (John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2018).
- [25] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications* (Kluwer-Plenum, New York, 1999).
- [26] E. Lust, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry. Surface Science and Electrochemistry*. Elsevier Inc. 316 (2018); <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13613-3>.
- [27] B.P. Bahmatyuk, A.S. Kurepa, I.I. Grygorchak, *Impedance spectroscopy of supercapacitors based on nanoporous activated carbon material*, *Journal of National University "Lvivska Politechnika" "Physical & mathematical sciences"* 687, 188 (2010).
- [28] M.N. Rodnikova, S.A. Zasyplin, G.G. Malenkov, *About the mechanism of negative hydration*, *Reports of the Academy of Sciences*, 324(2), 368 (1992).
- [29] E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors*, *Carbon* 39(6), 937 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4).

N.Ya. Ivanichok¹, P.I. Kolkovskiy², A.M. Soltys¹, V.M. Boychuk¹, V.I. Mandzyuk¹,
L.S. Yablon¹, B.I. Rachiy¹

The effect of orthophosphoric acid on energy-intensive parameters of porous carbon electrode materials

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, volodymyr.mandzyuk@pnu.edu.ua
²V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The effect of orthophosphoric acid concentration as an activating agent on the porous structure of carbon materials derived from apricot pits and energy-intensive parameters of electrochemical capacitors formed on their basis is studied. It is found that changing the ratio of the mass of the activating agent to the mass of the raw material in acid-activated porous carbon materials (PCMs), one can control the pore size distribution in the range of 0.5-20 nm and specific surface area in the range of 775-1830 m²/g. The use of cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and chronopotentiometry made it possible to set the capacitive nature of charge accumulation processes in acid-activated PCMs, as well as to determine the contribution of a certain size of pores to the specific capacitance of PCM/electrolyte system.

Keywords: porous carbon material, activating agent, specific surface area, pore size distribution, specific capacity, electrochemical capacitor.