

В.І. Мандзюк¹, Ю.О. Кулик², Н.І. Нагірна³, І.А. Климишин,¹ І.М. Будзуляк¹

Вплив термічної активації пористого вуглецевого матеріалу на його структурні та електропровідні параметри

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 7, Львів, 79005, Україна

³Коледж електронних приладів ІФНТУНГУ, вул. Вовчинецька, 223, Івано-Франківськ, 76000, Україна

У роботі досліджено вплив температурної активації пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ), отриманого методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини при температурі 750°C, на його структурні та електропровідні параметри. Методом малокутового рентгенівського розсіяння встановлено, що ПВМ володіють фрактальною структурою, утвореною масовими і поверхневими фракталами, розміри яких зростають при збільшенні температури і часу активації. За даними імпедансної спектроскопії термічна активація призводить як до зменшення ($T_{акт} = 300, 400$ і 500°C), так і збільшення ($T_{акт} = 600^\circ\text{C}$) питомої електропровідності ПВМ, що зумовлено змінами у структурі вуглецевих частинок, формуванням на їх поверхні кисневих функціональних груп та змінами масового вмісту графітоподібних включень в отриманому матеріалі.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, малокутове розсіяння рентгенівських променів, масові і поверхневі фрактали, імпедансна спектроскопія, питома електропровідність.

Стаття постуила до редакції 03.11.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) завдяки своїм властивостям (сильно розвиненій питомій поверхні, хорошій електропровідності, високій хімічній і електрохімічній стабільності, можливості отримання в дисперсній і компактній формі та відносно низькій вартості вуглецевих матеріалів та виробів із них) відіграють ключову роль в багатьох областях сучасної науки і техніки, зокрема як очищувачі рідин і газів [1], розділювачі сумішей [2, 3], каталізатори для хімічних реакцій [4, 5] та матеріали для накопичення і перетворення електричної енергії [6-12]. В останні десятиліття особлива увага приділяється дослідженню порошкових вуглецевих матеріалів мікро- та нанометричних розмірів, отриманих із сировини органічного походження, з метою їх використання в якості електродного матеріалу як в первинних, так і вторинних літєвих джерелах живлення [8, 9, 11-13]. Основним способом отримання таких матеріалів є карбонізація вуглецьвмісних речовин при високій температурі (до 2000°C) [14]. Зокрема, нами було встановлено, що при використанні в якості катоду електрохімічного джерела струму ПВМ, отриманого методом гідротермальної карбонізації абрикосових кісточок при різних температурах, питома ємність

електрохімічного елемента залежить, насамперед, від питомої поверхні матеріалу та його електропровідності [15, 16]. Максимальним значенням питомої ємності (1140 мА·год/г) володіє електрохімічний елемент на основі ПВМ, отриманого при температурі карбонізації 750°C . Очевидно, що для підвищення питомих енергетичних характеристик таких елементів доцільно збільшувати вказані параметри. Для цього використовують термічну та хімічну обробку ПВМ [17, 18], обробку лазерним опроміненням [19] та ін.

Таким чином, метою даної роботи є проведення термічної активації ПВМ, що володіє максимальною енергоємністю, при різних температурах і часах активації та дослідження впливу даної активації на його структурні та електропровідні параметри.

І. Експеримент

Для дослідження були вибрані вихідний ПВМ, карбонізований при температурі 750°C , та ПВМ, активація яких здійснювалася із вихідного зразка при температурах $T_{акт}$ 300, 400, 500 (час активації $t_{акт}$ становив 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 год) і 600°C ($t_{акт}$ становив 0,25; 0,5; 0,75 і 1 год). Менші часи активації ПВМ при температурі 600°C обумовлені тим, що при заданій температурі подальша термообробка

призводить практично до повного вигорання матеріалу. Термічна активація при заданих режимах проводилася на повітрі в печі муфельного типу СНОЛ-40 / 1300.

Для визначення структурних параметрів досліджуваних матеріалів застосовували метод малокутового рентгенівського розсіяння, який широко використовується для вивчення структурних неоднорідностей нанометричного масштабу в дисперсних системах, в тому числі і в пористих матеріалах [20]. Вимірювання спектрів малокутового розсіяння проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Си-К α -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF, в режимі проходження пучка рентгенівського випромінювання через зразок. Для обмеження паразитного розсіяння від монокристала-монохроматора та вхідних щілин, а також зменшення інтенсивності фонового розсіяння використовували коліматори первинного та розсіяного променів. Використання колімаційної системи дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи з $s = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$

($s = \frac{4p}{\lambda} \sin q$ – хвильовий вектор, q – половина кута розсіяння). Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню детектора $\Delta(2q)_d = 0,02^\circ$. Реєстрація розсіяного випромінювання проводилася в режимі сканування з кроком $0,05^\circ$, час експозиції $\tau = 125 \text{ с}$. В області найменших кутів розсіяння на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням в зразку. З метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували наступне співвідношення:

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

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

трансмисії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при нульовому положенні детектора). В отримані криві інтенсивності розсіяння внесена колімаційна поправка на висоту приймальної щілини детектора.

Для розрахунку параметрів пористої структури (інваріанту і константи Порода, питомої площі поверхні і середнього радіусу пор) вуглецевих матеріалів використано модель однорідного наближення [21]. Її суть полягає в тому, що для обчислення структурних параметрів частинок (пор) обмежуються певною ділянкою кривої інтенсивності розсіяння $(0, s_p)$. Основною величиною, що визначає ділянку однорідності, є спад інтенсивності на кінці

ділянки $p = \frac{I(0)}{I(s_p)}$. При цьому на практиці

встановлено, що область однорідності відповідає ділянці спаду інтенсивності розсіяння на 2-2,5 порядки. Встановлено, що в даній кутовій області розсіяння частинкою співпадає з розсіянням на її формі, а неоднорідності її будови не впливають на інтенсивність розсіяння. Під “розсіянням на формі” розуміють розсіяння однорідним тілом, що співпадає за формою з частинкою.

Емпіричний метод оцінки інтегрального інваріанту Порода Q_p ґрунтується на факті, що похибка у визначенні Q_p залежить в основному від спаду інтенсивності p . Якщо ввести параметр

$$q(p) = \frac{Q(s_p)}{Q_p},$$

то усереднена для десяти однорідних моделей різної форми, залежність q від $\lg(p)$ задовільно апроксимується аналітичною формулою:

$$q = -0,0217 \lg^2 p + 0,2185 \lg p + 0,3993.$$

Таким чином, вибравши на кривій інтенсивності розсіяння ділянку $(0, s_p)$, що характеризується спадом інтенсивності, p та визначивши $q(p)$, можна розрахувати інваріант Порода

$$Q_p = \frac{Q(s_p)}{q(p)},$$

де $Q(s_p) = s_p^2 I(s_p)$, $I(s_p)$ – інтенсивність розсіяння при $s = s_p$, та константу Порода

$$K_p = s_p Q(s_p) \cdot \frac{1 - q(p)}{q(p)}.$$

Структурні параметри неоднорідностей (пор) розраховували за допомогою наступних формул:

1) питома площа поверхні

$$\frac{S}{V} = \frac{p K_p}{Q_p},$$

2) середній радіус пор

$$R_p = \frac{4 Q_p}{p K_p}.$$

Для визначення параметрів, що характеризують фрактальну структуру матеріалів, криві інтенсивності розсіяння будували в координатах $\lg I(s) = f\{\lg(s)\}$. Для фрактальних об'єктів спостерігається степенева залежність інтенсивності розсіяння $I(s) : s^{-n_1}$, причому при $1 < n_1 < 3$ формуються об'ємні (масові) фрактали розмірністю $D_v = n_1$, а при $3 < n_2 < 4$ – поверхневі фрактали розмірністю $D_s = 6 - n_2$. Граничний випадок, коли $n_2 = 4$, а $D_s = 2$, відповідає гладкій поверхні. Для оцінки розмірів кластерів використовували апроксимацію кривих інтенсивності формулою Гінґе

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

Для зйомки електропровідних характеристик ПВМ використовували конденсаторну систему, яка складається із двох блокуючих мідних електродів, між якими знаходиться досліджуваний зразок.

Імпедансні годографи $Z' = f(Z'')$, де Z' та Z'' – дійсна та уявна частини комплексного опору системи ($Z = Z' - jZ''$, j – уявна одиниця), отримували з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab/FRA-2 (Голландія) у діапазоні частот $10^{-3} - 10^5$ Гц. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ.

Із врахуванням геометричних параметрів зразків розраховувались питомі значення опорів, електропровідностей та частотні залежності електричних параметрів згідно рівнянь

$$r^* = r' - jr'',$$

де $r' = Z'A/d$ і $r'' = Z''A/d$, а A і d – площа поверхні електрода і товщина зразка відповідно.

Комплексна питома провідність визначалася із співвідношень $s^* = 1/r^* = s' + js''$, де $s' = r'/M$,

$$s'' = r''/M, \quad M = |Z^*|^2 (A/d)^2 \quad [22], \quad \text{а повна}$$

провідність за формулою $s^* = \sqrt{(s')^2 + (s'')^2}$.

II. Результати та обговорення

Згідно результатів проведених досліджень у зразках ПВМ, активованих при 300°C, спостерігається немонотонна зміна параметрів пористої будови (табл. 1). Пористий об'єм та площа поверхні пор досягають найбільшого значення після активації протягом $t_{акт} = 1$ год. Радіус пор при цьому зменшується до 70 Å. Поведінка кривих інтенсивності вихідного і активованого зразків має подібний характер. Як видно з графіків, наведених на рис. 1, на кривих інтенсивності спостерігаються лінійні ділянки, нахил яких знаходиться в межах $1 < n < 3$. Такий результат свідчить про фрактальний розподіл неоднорідностей. У зразках формується дрібномасштабна об'ємна фрактальна структура, утворена вуглецевими нанокластерами, розмір яких можна оцінити за формулою $L_1 \approx 2p/s_2$ (де s_2 – нижня межа фрактального режиму за шкалою s). Поряд з дрібномасштабною структурою, формується грубомасштабна кластерна структура, сформована кластерами розмірами $L > L_2 \approx 2p/s_1$, розсіяння від яких спостерігається в діапазоні $s < s_1$. Нахил лінійної ділянки в діапазоні $s < s_1$ знаходиться в межах $3 < n < 4$, що свідчить про формування фрактальної поверхні грубомасштабних вуглецевих кластерів. Як видно табл. 1, фрактальна розмірність поверхні кластерів збільшується з часом обробки матеріалу. Слід зауважити відсутність лінійних ділянок на кривій інтенсивності зразка, обробленого протягом

$t_{акт} = 1$ год, що свідчить, ймовірно, про хаотичний (нефрактальний) розподіл неоднорідностей.

Збільшення температури активації до 400 і 500°C призводить до суттєвої зміни параметрів пористої структури вуглецевих матеріалів, порівняно із матеріалами, активованими при 300°C. Збільшення інваріанту Порода Q_p та константи Порода K_p свідчать про збільшення як пористого об'єму, так і площі поверхні пор. Найбільш суттєві зміни при вказаних температурах активації спостерігаються на початкових стадіях активації ($t_{акт} = 0,5 \div 1,5$ год). Подальше збільшення тривалості активації не призводить до суттєвої зміни частки пористого об'єму, однак спостерігається збільшення середнього радіусу пор. Крім того, зменшується питома поверхня пор S/V , що зумовлено збільшенням їх розмірів (табл. 2 і 3).

Проаналізуємо, які зміни відбуваються із параметрами фрактальної структури ПВМ, активованих при температурі 400°C (криві інтенсивності розсіяння, побудовані в подвійних логарифмічних координатах, для ПВМ, активованих при температурах 400, 500 і 600°C, в роботі не наводяться, оскільки їх поведінка є в деякій мірі подібною до залежностей $\lg I(s) = f\{\lg(s)\}$, зображених на рис. 1).

На кривій інтенсивності зразка, активованого протягом 0,5 год, спостерігається лінійна ділянка, нахил якої $n_1 = 2,4$ свідчить про формування об'ємної фрактальної будови розмірністю $D_v = 2,4$.

Схожа картина спостерігається і для вихідного карбонізованого матеріалу зразку. Можна вважати, що в діапазоні хвильових векторів (s_1, s_2) спостерігається розсіяння нанокластерами, розмір

яких можна оцінити за формулою $L_0 \approx \frac{2p}{s_2} \approx 7$ нм. В

інтервалі $s < s_1$ спостерігається лінійна ділянка,

нахил якої $n_2 = 2,8$ вказує на формування іншої системи фрактальних кластерів розміром

$L \approx \frac{2p}{s_1} \approx 20$ нм, розподіл яких має об'ємний

характер.

Термічна активація протягом 1 год призводить до суттєвої зміни фрактальної будови. На кривій інтенсивності в широкому діапазоні кутів розсіяння спостерігається лінійна ділянка з нахилом $n_2 = 3,3$.

Така поведінка інтенсивності розсіяння є характерною для пористих двофазних систем (вуглецева матриця-пори) з фрактальною міжфазною поверхнею. Розмірність фрактальної поверхні в даному випадку становить $D_s = 6 - n_2 = 2,7$ (табл. 2).

Відхилення від лінійної залежності на малих кутах розсіяння ($s < s_1$) зумовлене переходом до режиму Гіньє, для якого залежність $I(s)$ описується

Таблиця 1

Параметри пористої і фрактальної структури вуглецевих матеріалів, активованих при $T_{акт} = 300^{\circ}\text{C}$

$t_{акт}$, год	Q , Å	K_p , Å	S/V , 10^4 $\text{см}^2/\text{м}^3$	R_p , Å	L_1 , Å	L_2 , Å	D_v	D_s
0	0,093	0,0013	0,044	90	70	160	2,4	2,6
0,5	0,119	0,0013	0,034	120	70	160	2,7	2,2
1	0,198	0,0036	0,057	70	–	–	–	–
1,5	0,130	0,0015	0,036	110	80	160	2,5	2,3
2	0,142	0,0019	0,042	95	70	250	2,5	2,3
2,5	0,162	0,0025	0,049	85	40	210	2,55	2,7
3	0,165	0,0026	0,050	80	90	250	2,4	2,7

Таблиця 2

Параметри пористої і фрактальної структури вуглецевих матеріалів, активованих при $T_{акт} = 400^{\circ}\text{C}$

$t_{акт}$, год	Q , Å	K_p , Å	S/V , 10^4 $\text{см}^2/\text{м}^3$	R_p , Å	R_c , Å	r_c , Å	D_v	D_s
0	0,093	0,0013	0,044	90	–	–	2,4	2,6
0,5	0,154	0,0030	0,061	65	–	–	2,4	2,8
1	0,469	0,0080	0,054	75	130	20	–	2,7
1,5	0,844	0,0113	0,042	95	140	20	–	2,4
2	0,844	0,0101	0,038	105	150	25	–	2,2
2,5	0,834	0,0090	0,040	120	160	25	–	2,1
3	0,817	0,0089	0,034	120	160	30	–	2,0

Таблиця 3

Параметри пористої і фрактальної структури вуглецевих матеріалів, активованих при $T_{акт} = 500^{\circ}\text{C}$

$t_{акт}$, год	Q , Å	K_p , Å	S/V , 10^4 $\text{см}^2/\text{м}^3$	R_p , Å	R_c , Å	r_c , Å	D_v	D_s
0	0,093	0,0013	0,044	90	–	–	2,4	2,6
0,5	0,461	0,0073	0,050	80	125	25	–	2,5
1	0,775	0,0097	0,040	100	140	30	–	2,4
1,5	0,903	0,0105	0,037	110	140	25	–	2,2
2	0,899	0,0102	0,036	115	140	20	–	2,0
2,5	0,864	0,0085	0,031	130	150	20	–	2,0
3	0,829	0,0082	0,031	130	150	15	–	2,0

Таблиця 4

Параметри пористої і фрактальної структури вуглецевих матеріалів, активованих при $T_{акт} = 600^{\circ}\text{C}$

$t_{акт}$, год	Q , Å	K_p , Å	S/V , 10^4 $\text{см}^2/\text{м}^3$	R_p , Å	R_c , Å	r_c , Å	D_v	D_s
0	0,093	0,0013	0,044	90	–	–	2,4	2,6
0,25	0,136	0,0016	0,037	110	160	20	–	2,6
0,5	0,303	0,0038	0,039	100	150	25	–	2,55
0,75	0,205	0,0029	0,044	90	150	25	–	2,6
1	0,100	0,0017	0,053	75	150	20	–	2,6

формулою $I(s) = I(0) \cdot \exp\{-R_g^2 s^2/3\}$, де R_g – радіус інерції розсіювальних неоднорідностей. Режим Гінґе відповідає незалежному розсіянню вуглецевими кластерами радіусом $R_c = \sqrt{5/3}R_g$ в наближенні їх сферичної форми. В інтервалі $s > s_2$ спостерігається розсіяння монодисперсними неоднорідностями з характерним розміром r_c . Аналогічно, розсіяння на ділянці $s > s_2$ описується формулою Гінґе. Можна припустити, що досліджувані об'єкти сформовані вуглецевими кластерами радіусом R_c з розвинутою поверхнею, які, в свою чергу,

складаються з нанокластерів радіусом r_c . Таким чином, величини r_c та R_c визначають нижню та верхню межі самоподібності фрактальної поверхні. Подальше збільшення тривалості активації ПВМ призводить до кількісних змін структурних параметрів. Зокрема, збільшується фрактальна розмірність міжфазної поверхні, а обробка протягом 2,5-3 год призводить до переходу від фрактальної до гладкої поверхні поділу, яка володіє розмірністю $D_s = 2$. Крім того, спостерігається збільшення розмірів як вуглецевих наночастинок r_c , так і фрактальних кластерів R_c (табл. 2).

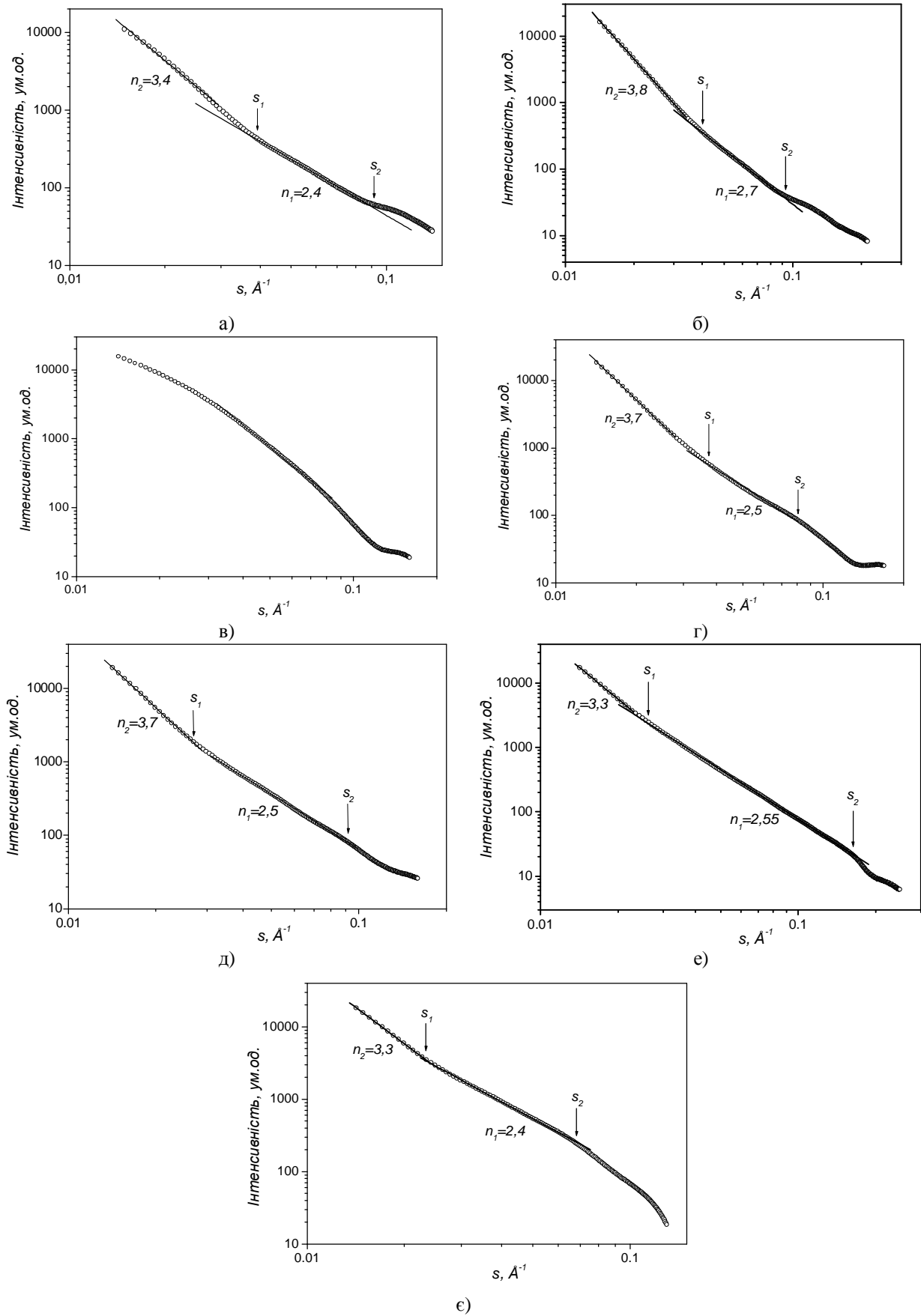


Рис. 1. Криві інтенсивності розсіяння в подвійних логарифмічних координатах вихідного (а) і активованих при температурі 300°C протягом 0,5 (б), 1 (в), 1,5 (г), 2 (д), 2,5 (е) і 3 год (е) ПММ.

Для ПВМ, активованих при 500°C, криві інтенсивності розсіяння характеризуються наявністю лінійної ділянки в широкому інтервалі кутів розсіяння, нахил яких змінюється в межах $3 < n_2 < 4$. Такі значення показника степеня n_2 свідчать про розсіяння фрактальною поверхнею, розмірність якої становить $D_s = 6 - n_2$. Аналогічно до попереднього, досліджувані матеріали можна розглядати, як двофазні пористі системи з фрактальною міжфазною поверхнею. Збільшення тривалості активації зумовлює зменшення фрактальної розмірності і перехід до гладкої міжфазної поверхні ($D_s = 2$) після активації протягом 2 год. Слід відзначити однаковий характер поведінки кривих інтенсивності в ПВМ, активованих при 400 та 500°C. Отже, термічна активація при заданих температурах призводить до формування ПВМ, які сформовані вуглецевими кластерами радіусом R_c з фрактальною поверхнею, що в свою чергу складаються з нанокластерів радіусом r_c (табл. 3).

Термічна активація вихідного зразка при 600°C призводить до слабше вираженого збільшення питомого об'єму та площі поверхні пор, порівняно з обробкою при 400 та 500°C, за рахунок меншої тривалості активації (табл. 4). Найбільший приріст параметрів Q_p та K_p спостерігається після активації протягом 0,5 год. Питома поверхня пор при цьому залишається такою ж, як у вихідному зразку. Аналіз кривих інтенсивності розсіяння в подвійних логарифмічних координатах свідчить про розсіяння на міжфазній фрактальній поверхні розмірністю $D_s = 2,55 \div 2,60$. Характерно, що збільшення тривалості відпалу не змінює фрактальної розмірності поверхні. Отже, досліджувані об'єкти також можна розглядати як двофазні пористі структури, що утворені вуглецевими кластерами радіусом R_c , сформованими з нанокластерів радіусом r_c , та порами з розвинутою фрактальною поверхнею.

Термічна активація вихідного матеріалу призводить не тільки до зміни його структурних параметрів, але й впливає на електропровідні властивості. За даними імпедансної спектроскопії термічна активація ПВМ не залежно від температури і тривалості процесу практично не міняє форму імпедансного годографу $Z' = f(Z'')$ вихідного зразка, а призводить тільки до кількісних змін дійсної Z' та уявної Z'' частин комплексного опору системи (рис. 2). Для температур активації 300, 400 і 500°C дійсний опір зростає, а при 600°C – зменшується. Вплив режимів активації на значення уявного опору є слабо вираженим. Характерною особливістю частотної поведінки опорів при зростанні температури є перехід значень уявного опору з від'ємної півплощини в додатну, що вказує на домінування індуктивної поведінки конденсаторної комірки над емнісною поведінкою ПВМ в діапазоні частот

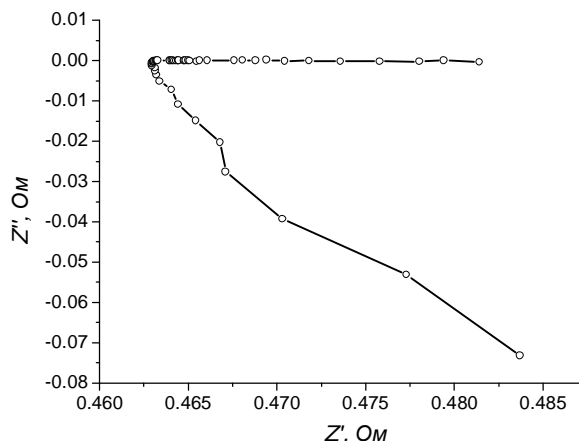


Рис. 2. Типовий імпедансний годограф ПВМ.

$f = 10^5 \div 400$ Гц.

На основі наведених вище співвідношень, використовуючи значення Z' та Z'' , було розраховано значення дійсної s' , уявної s'' та повної s^* провідностей ПВМ та їх залежності від частоти. Оскільки значення дійсної частини електричної провідності приблизно на 2-3 порядки є більшим за значення уявної, то вкладом останньої у повну провідність ПВМ можна знехтувати. При цьому частотна поведінка повного опору також визначатиметься, в основному, частотною залежністю дійсної частини електропровідності (рис. 3).

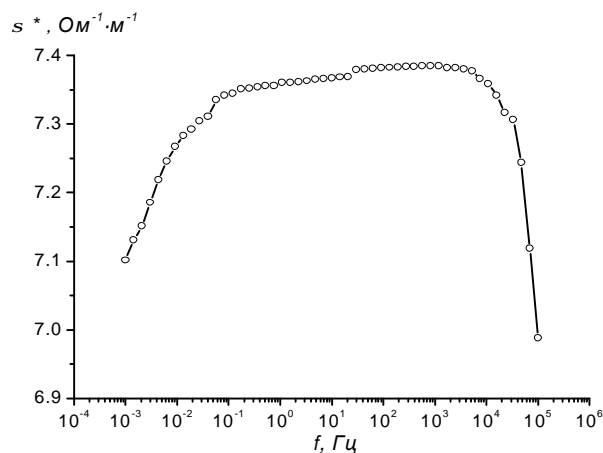


Рис. 3. Типова залежність повної провідності ПВМ від частоти.

Подання частотних залежностей провідності в напівлогарифмічних координатах дає можливість визначити значення питомої електропровідності ПВМ шляхом екстраполяції експериментальної кривої до її перетину з віссю s^* (при $f \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм) (рис. 4).

Як слідує з рис. 4 (криві 1, 2, 3), збільшення тривалості активації призводить до зменшення питомої електропровідності ПВМ, активованих при 300, 400 і 500°C. Це зумовлено, в першу чергу, змінами у структурі вуглецевих частинок, а також формуванням на їх поверхні кисневих функціональних груп. Такі функціональні групи

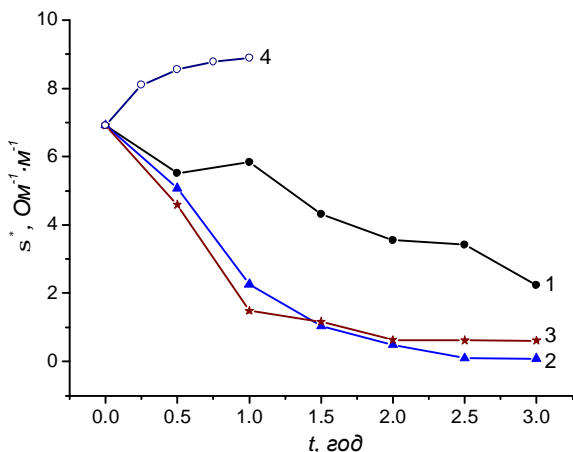


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності від часу активації ПВМ, отриманих при температурі активації 300 (1), 400 (2), 500 (3) і 600°C (4).

формується на краях графітових фрагментів і збільшують одночасно бар'єр при переносі електронів. Зовсім інша залежність питомої електропровідності від часу активації спостерігається для ПВМ, активованих при 600°C (рис. 4, крива 4). Вища температура активації призводить до більш повного вигорання органічних залишків, що містилися у карбонізованому матеріалі. Як результат, масова частка графітоподібних включень в отриманому ПВМ є вищою, порівняно з попередніми зразками. Менші часи активації, в свою чергу, зменшують кількість кисневих функціональних груп на поверхні частинок вуглецю. Усі ці фактори зумовлюють ріст електропровідності ПВМ при збільшенні тривалості активації.

Висновки

1. Термічна активація вихідного матеріалу при температурі 300°C призводить до формування ПВМ, що володіє фрактальною структурою, утвореною масовими фракталами з розмірністю $D_v = 2,4 \div 2,7$, які об'єднуються у поверхнево-фрактальні агрегати з розмірністю $D_s = 2,2 \div 2,7$. Ріст тривалості активації зумовлює збільшення розмірів обох видів фракталів.
2. Підвищення температури активації до 400 і

500°C призводить до збільшення пористого об'єму і площі поверхні пор. ПВМ при $0,5 \text{ год} < t_{акт} \leq 1 \text{ год}$ сформовані вуглецевими кластерами радіусом R_c , що складаються з нанокластерів радіусом r_c . Збільшення тривалості активації призводить не тільки до збільшення розмірів вуглецевих наночастинок і фрактальних кластерів, але й зумовлює перехід від фрактальної до гладкої поверхні поділу ($D_s = 2$) при $t_{акт} = 2,5-3 \text{ год}$.

3. Активація при температурах 300, 400 і 500°C зумовлює зменшення питомої електропровідності ПВМ за рахунок формування на поверхні вуглецевих частинок кисневих функціональних груп, які збільшують бар'єр при переносі електронів.
4. Термічна активація при 600°C призводить до незначних змін питомого об'єму та площі поверхні пор, максимум яких спостерігається при $t_{акт} = 0,5 \text{ год}$. ПВМ являють собою двофазні пористі структури, що утворені вуглецевими кластерами, сформованими з нанокластерів, та порами з розвинутою фрактальною поверхнею. Збільшення тривалості активації не змінює фрактальної розмірності поверхні ($D_s = 2,55 \div 2,60$), але призводить до зростання питомої електропровідності матеріалу за рахунок росту масової частки графітоподібних включень.

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Кулик Ю.О. – кандидат фізико-математичних наук, провідний спеціаліст кафедри фізики металів фізичного факультету;

Нагірна Н.І. – заступник директора з науково-методичної роботи;

Климишин І.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної і експериментальної фізики;

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] K. Kaneko. Studies in Surface Science and Catalysis 120 (B), 635 (1999).
- [2] J. Sun, M.J. Rood, A.A. Lizzio. Gas Separation and Purification 10(2), 91 (1996).
- [3] S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao. Carbon 34(1), 1 (1996).
- [4] J.M. Martín-Martínez, L. Singoredjo, M. Mittelmeijer-Hazeleger, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Carbon 32(5), 897 (1994).
- [5] D. Mehandjiev, E. Bekyarova, M. Khristova. Journal of Colloid Interface Science 192(2), 440 (1997).
- [6] M.R. Tarasevich. Jelegtrohimija uglerodnyh materialov (Nauka, Moskva, 1984).
- [7] A.S. Fialkov. Jelegtrohimija 36(4), 389 (2000).
- [8] Z. Ogumi, M. Inaba. Carbon anodes / in Advances in Lithium-Ion Batteries. (ed. by W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2002).

- [9] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr. Carbon materials in lithium-ion batteries / in Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.) (CRC Press - Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York, 2002).
- [10] B.E. Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications (B. E. Conway – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999).
- [11] B.K. Ostafijchuk, I.M. Budzuljak, I.I. Grigorchak, I.F. Mironjuk. Nanomateriali v pristrojah generuvannja i nakopichennja elektrichnoї energii (VDV CIT PNU, Ivano-Frankivs'k, 2007).
- [12] I.M. Budzuljak, V.I. Mandzjuk, R.P. Lisovs'kij, R.I. Merena, M.V. Berkeshhuk. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii, 4(3), 569 (2006).
- [13] M. Noel, V. Suryanarayanan. Journal of Power Sources 111(2), 193 (2002).
- [14] M. Inagaki. Structure and texture of carbon materials // in Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.) (CRC Press - Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York, 2002).
- [15] N.I. Nagirna, V.I. Mandzjuk, R.P. Lisovskij, B.I. Rachij, R.I. Merena. Materialy HII Mezhdunarodnoj konferencii "Fundamental'nye problemy preobrazovanija jenerгии v litievyh jelektrohimičeskikh sistemah (Krasnodar, 2012), p.188.
- [16] V.I. Mandzjuk, N.I. Nagirna, V.V. Strel'chuk, S.I. Budzuljak, I.M. Budzuljak, I.F. Mironjuk, B.I. Rachij. Fizika i himija tverdogo tila 13(1), 94 (2012).
- [17] B. K. Ostafijchuk, I. M. Budzuljak, B. I. Rachij, Ja.T. Solovko, V.I. Mandzjuk, R.P. Lisovs'kij, R.I. Merena, I.V. Urubkov. Fizika i himija tverdogo tila 10(4), 803 (2009).
- [18] B. K. Ostafijchuk, I. M. Budzuljak, B. I. Rachij, R.I. Rachij, O.D. Magometa. Fizika i himija tverdogo tila 9(3), 609 (2008).
- [19] M.V. Berkeshhuk, I.M. Budzuljak, R.P. Lisovs'kij, R.I. Merena. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii 4(3), 561 (2006).
- [20] D.I. Svergun, L. A. Fejgin. Rentgenovskoe i nejtronnoe malouglovoe rassejanie (Nauka, Moskva, 1986).
- [21] R.L. Kajushina, Ju.A. Rol'bin, L.A. Fejgin. Kristallografija 19(4), 724 (1974).
- [22] M.H. Abdullah, A.N. Yusoff. Journal of Alloys and Compounds 233, 129 (1996).

V.I. Mandzyuk¹, Yu.O. Kulyk², N.I. Nagirna³, I.A. Klymyshyn¹, I.M. Budzulyak¹

The Effect of Thermal Activation of Porous Carbon Materials on Structural and Conductive Parameters

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Ivan Franko National University, 8 Kyrlo and Mefodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine

³The Electronic Device College of IFNTUOG, 223 Vovchynetska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The effect of temperature activation of the porous carbon material (PCM), got by the hydrothermal carbonization method from vegetable raw material at the temperature of 750°C, on its structural and conductive parameters is explored in the article. According to data of small angle X-ray scattering method PCM own the fractal structure formed by mass and superficial fractal, the sizes of which grow at the increase of temperature and time of activation. From the impedance spectroscopy data the thermal activation leads both to reduction (Tact = 300, 400 i 500°C), and increase (Tact = 600°C) of specific conductivity of PCM, that it is conditioned by the changes in the structure of carbon particles, forming on their surface of oxygen functional groups and change of weight content of graphite-like inclusions in the got material.

Key words: porous carbon material, small angle X-ray scattering, mass and surface fractals, impedance spectroscopy, specific conductivity.