

УДК 548.73/.75+621.315.592
PACS NUMBER: 71.18.+Y

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.І. Мерена, О.Д. Магомета
Вплив хімічної обробки на властивості активованих вуглецевих матеріалів

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

В роботі представлені результати досліджень впливу хімічної обробки активованого вугілля на його поведінку в електрохімічних системах конденсаторного типу. Показано, що відмивка в азотній кислоті призводить до збільшення розвинутої поверхні на 30 – 40%, і об'єму пор на 10 – 15 %.

Ключові слова: електрохімічний конденсатор, активований вуглецевий матеріал.

Стаття постуила до редакції 29.11.2007; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Відомо, що висока питома ємність електрохімічних конденсаторів (ЕК) в основному досягається завдяки великій площі розвинутої поверхні активованого вуглецю, та оптимальним розподілом пор за розмірами, який використовують в якості електродів [1]. Проте існують фактори, які не дають змоги досягти теоретично можливої питомої ємності, яка для поверхні в $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ і при питомій ємності подвійного електричного шару (ПЕШ) в $50 \text{ мкФ}/\text{см}^2$ складає близько $500 \text{ Ф}/\text{г}$ [2]. Серед таких факторів є нездатність іонів електроліту проникати в окремі пори через їх дуже малий розмір, наявність пор, які мають форму шийки пляшки, гідрофобність окремих пор внаслідок графітизації їх поверхні, наявність інертних зв'язуючих агентів в електродах, що покривають частину поверхні пор та наявність вуглецевих остригів, електрично не зв'язаних з основною масою вуглецю електроду.

Одним із способів мінімізації впливу даних факторів на питому ємність ПЕШ є відмивка вуглецевих матеріалів в кислих та лужних середовищах.

І. Експеримент

В якості вихідного матеріалу використовувалися активовані вуглецеві матеріали, отримані з фруктових кісточок (ФК), фенолформальдегідних смол (ФФС) та дивінілбензольного сополімеру (ДБС). Відмивка даних матеріалів проводилась в 63 % HNO_3 протягом 3 год., з наступною промивкою в киплячій дистильованій воді до нейтрального рН. Промитий таким чином активований вуглець сушили при температурі 100°C протягом 3 год. Отримані вуглецеві матеріали були досліджені на предмет впливу такої модифікації на розподіл пор за розмірами, характеристики поверхні вуглецю, а також на питому ємність всіх ЕК, сформованих на основі даних матеріалів.

Розподіл пор за розмірами і площа поверхневої області досліджуваних вуглецевих матеріалів були визначені за допомогою аналізатора газової адсорбції за азотом. Безпосередньо перед проведенням вимірів зразок дегазувався при 200°C протягом 3 годин у вакуумі. Загальна площа поверхні і розподіл мікропор за розміром були обчислені методом Дубініна.

Таблиця 1

Залежність характеристик вуглецевих матеріалів після обробки азотною кислотою

Сорт вугілля	Обробка	Питома площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	Об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Питома густина вуглецю, $\text{г}/\text{см}^3$
Вугілля з фруктових кісточок	Вихідний матеріал	645	0,697	0,6
	Обробка HNO_3	895	1,09	0,63
Вугілля з фенолформальдегідних смол	Вихідний матеріал	840	0,724	0,35
	Обробка HNO_3	985	1,11	0,37
Вугілля з дивінілбензольного сополімеру	Вихідний матеріал	1168	1,2	0,31
	Обробка HNO_3	995	1,14	0,37

II. Результати та обговорення

В табл. 1 представлено дані про питому площу поверхні, об'єм пор і питому насипну густану вугле-

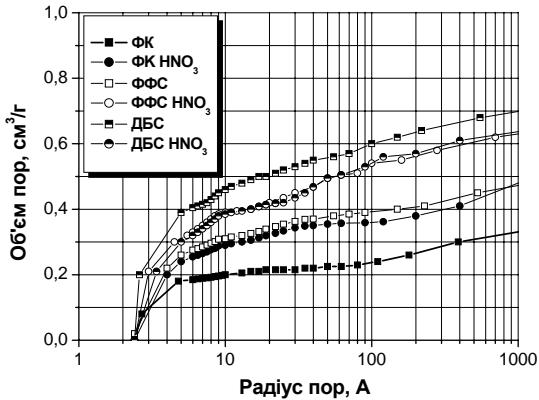
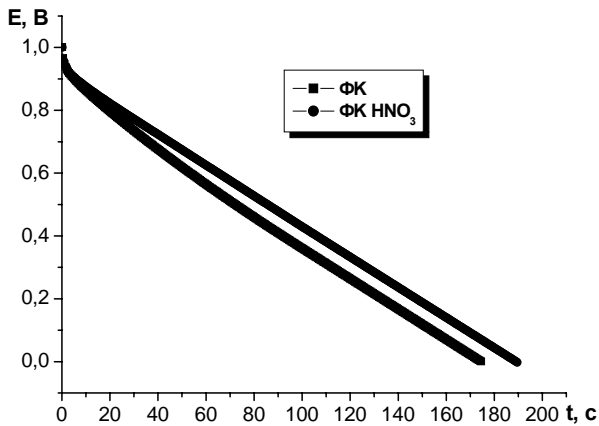


Рис. 1. Розподіл пор за розмірами для вихідних і відмитих в азотній кислоті вуглецевих матеріалів.

цевих матеріалів до і після хімічної обробки азотною кислотою.

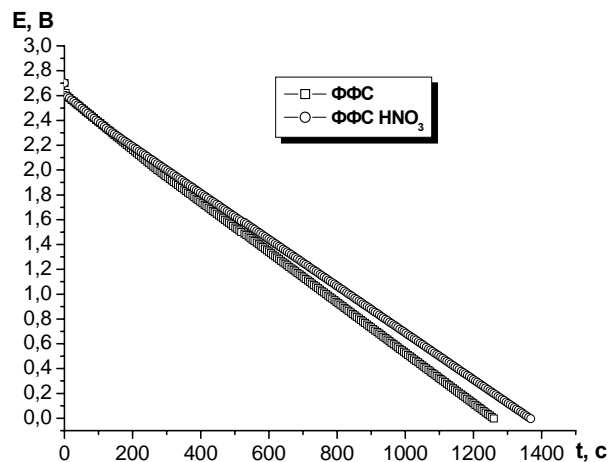
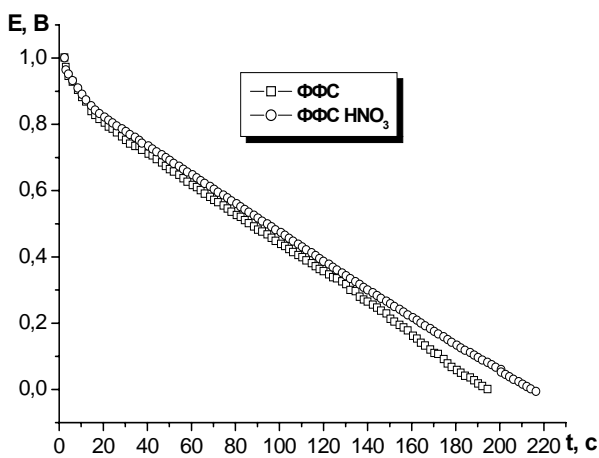
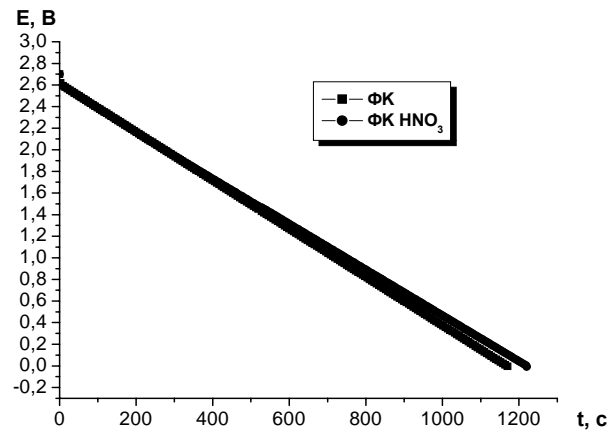
Як видно з табл. 1, величина розвинутої поверхні



для активованого вуглецю із фруктових кісточок і ФФС зростає, а для вуглецю із дивінілбензольного сополімеру дещо спадає, що свідчить про помітний вплив хімічної обробки на величину розвинутої поверхні активованого вуглецю.

Розподіл пор за розмірами отриманого нами активованого вуглецю в діапазоні радіусів пори з 2,5 до 10000 Å, подано на рис. 1. З даного рисунка видно, що різниця в величині об'єму пор між хімічно відмитими і вихідними вуглецями є найбільшою для пор малого розміру ($2,5 \text{ \AA} < r < 10 \text{ \AA}$), а в зразках, відмитих в HNO_3 , спостерігається більш високий загальний об'єм пор. Такий вигляд розподілу пор для хімічно модифікованого активованого вуглецю дає підстави сподіватися на більш високі ємнісні характеристики ЕК, електроди яких сформовані на основі даних вуглецевих матеріалів.

На рис. 2. представлено типові розрядні криві, що характеризують поведінку ЕК з двома електродами на основі даних АВМ, до і після проведення відмивки вуглецевих матеріалів азотною кислотою у водному електроліті (30% розчин КОН у воді) (а) та в органічному електроліті (1 М розчин TEABF₄ в ацетонітрилі) (б).



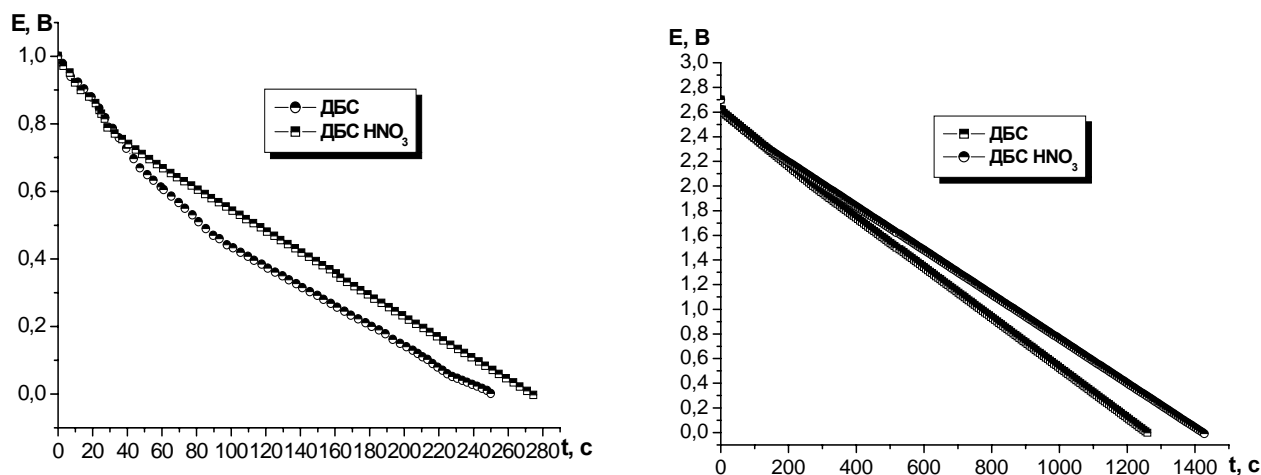


Рис. 2. Розрядні криві ЕК, матеріалом електродів яких є активований вуглець різного сорту до та після відми-вки HNO_3 : а) 30% розчин KOH у воді, струм розряду 50 мА; б) 1 М розчин TEABF_4 в ацетонітрилі, струм роз-ряду 10 мА.

В табл. 2 подано значення питомої ємності і вну-трішнього опору для матеріалів на основі яких були сформовані ЕК. Слід відмітити, що виключно всі хі-мічно модифіковані вуглецеві матеріали підвищують ємність ЕК, сформованих на їх основі, хоча при цьо-му спостерігається деяке зростання внутрішнього опору. Навіть у випадку ДБС, коли модифікований матеріал показує нижчі значення об'єму пор, ємність є вищою. Очевидно, збільшення ємності відбувається завдяки ефективнішому використанню розвиненої поверхні вуглецю внаслідок кращої гідрофільності пор, тобто поверхневі функціональні групи вуглецю покращують змочуваність поверхні вуглецю в дано-му електроліті. Деяке зростання внутрішнього опору ймовірно пов'язане із зростанням впливу функціона-льних груп, які створюють дефекти на графітізованій поверхні вуглецю, таким чином занижуючи його елек-тронну провідність. У випадку органічного електро-літу, також можна спостерігати деякий поріг питомої площі поверхні $\sim 900 \text{ м}^2/\text{г}$, після якого спостерігаєть-ся суттєвий ріст ємності ЕК, яке обумовлено співвід-ношенням розмірів пор вуглецю і розмірів іонів ор-ганічного електроліту.

Висновки

Величина розвиненої поверхні активованого вуглецю є важливим фактором в визначенні ємності ЕК. Хімічна обробка 63 % азотною кислотою проду-кує функціональні кисневі групи на поверхні вугле-цю, а відповідно і зростання гідрофільності. Таким чином, ЕК, в яких використовують хімічно модифі-кований активований вуглець, і які мають велику площу поверхні, що контактує з електролітом, мають ємність на 10 % більшу за ємність ЕК, в яких елек-троди виготовлені з вихідних вуглецевих матеріалів. Встановлено, що додаткова обробка активованого вугілля в повітряному потоці при сталому внутріш-ньому опорі збільшує ємність відповідних суперкон-денсаторів в 2-2,8 рази.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних на-ук, член кор. НАНУ, професор;
Будзуляк І.М. – кандидат фізико-математичних наук;
Мерена Р.І. – молодший науковий співробітник;
Рачій Б.І. – аспірант;
Магомета О.Д. – аспірант.

Таблиця 2

Значення питомої ємності і внутрішнього опору для вихідних і відмитих в азотній кислоті вуглецевих матеріалів

Сорт вугілля	Обробка	Питома ємність (KOH), Ф/г	Опір (KOH), Ом	Питома ємність (TEABF ₄ /AC), Ф/г	Опір (TEABF ₄ /AC), Ом
Вугілля з фруктових кісточок	Вихідний матеріал	98	0,7	48	10
	Обробка HNO_3	105	0,84	49	12
Вугілля з фенолформа-льдегідних смол	Вихідний матеріал	107	0,54	51	9,3
	Обробка HNO_3	119	0,72	55	10
Вугілля з дивінілбензо-льного сополімеру	Вихідний матеріал	136	0,42	52	8,5
	Обробка HNO_3	150	0,56	58	9

- [1] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, И.Д. Козьмик. *Ионные конденсаторы*. (Препр. / АН Украины. Ин-т Проблем материаловедения; 6) К. 31 с. (1987).
- [2] Ю.М. Вольфович, Т.М. Сердюк. Электрохимические конденсаторы // *Электрохимия*, **38**(9), сс. 1043 – 1068 (2002).

B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, R.I. Merena, B.I. Rachiy, O.D. Magometa

Influencing of Chemical Treatment is on Property of the Activated Carbon Materials

*Precarpathion national University named after V.Stefanyk,
57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The research results of influencing of activated carbon chemical treatment on its behavior in the electrochemical systems of capacitor type are presented in work. It is shown that washing in an aquafortis results in multiplying the developed surface on 30-40%, and to the pores volume on 10-15 %.

Key words: electrochemical capacitors, activated carbon material.