

УДК 538.971

# МОДИФІКОВАНІ ВУГЛЕ-ГРАФІТОВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРИСТРОЇВ ГЕНЕРУВАННЯ І НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ

Р. Я. Швець

Аспірант\*

Контактний тел.: 067-339-97-06

E-mail: shvets\_roman@ukr.net

І. І. Григорчак

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри\*

Контактний тел.: (032) 258-27-08

E-mail: ivan\_gryg@ukr.net

Ю. О. Кулик

Кандидат фізико – математичних наук, асистент

Кафедра фізики металів

Львівський національний університет імені І. Франка

вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

Контактний тел.: (032) 239-45-27

E-mail: kulyk2006@ukr.net

Н. Т. Покладок

Кандидат технічних наук, асистент\*\*

Контактний тел.: (032) 258-27-66

E-mail: npokladok@rambler.ru

\*Кафедра інженерного матеріалознавства

та прикладної фізики

\*\*Кафедра фізики

Національний університет “Львівська політехніка”

Вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

*Запропонована інтеркаляційно – ультразвукова модифікація природного графіту, яка забезпечує його ефективне використання як катодного матеріалу літійових джерел струму. Вперше синтезовано супрамолекулярний ансамбль конфігурації мезопористий графіт – фероцен, як активний матеріал для псевдоконденсаторів*

**Ключові слова:** інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, малокутове рентгенівське розсіювання, окислений графіт, псевдоконденсатор

*Предложена интеркаляционно - ультразвуковая модификация естественного графита, которая обеспечивает его эффективное использование как катодного материала литиевых источников тока. Впервые синтезированы супрамолекулярные ансамбли конфигурации мезопористый графит - фероцен, как активный материал для псевдоконденсаторов*

**Ключевые слова:** интеркаляция, импедансная спектроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние, окисленный графит, псевдоконденсатор

## 1. Вступ

Сьогодні переважна більшість відомих електрохімічних систем генерування і фарадеевського накопичення енергії в якості як катодно-, так і анодно-активних матеріалів містять речовини, запаси яких на стадії виснаження. Враховуючи жорсткі вимоги ринку щодо вартості однієї ват-години та екологічної безпеки неодмінно постає задача пошуку нової ресурсної бази для пристроїв автономної енергетики з розряду дешевих, екологічно безпечних, широко розповсюджених в природі речовин. Очевидно, що найперспективнішим є формування її з природних мінералів, запаси яких є достатніми для використання в досяжному майбутньому. Однак на цьому шляху виникатимуть труднощі,

пов'язані з тим, що багато природних мінералів в безпосередньому стані можуть виявитися не досить ефективними для генерування і накопичення енергії. Тому розвинення методів їх модифікації, спрямованої на подолання цієї проблеми, виходить сьогодні на чільне місце.

Одним з таких природних мінералів є графіт, який знаходить своє широке застосування для вирішення різноманітних практичних задач, зокрема і в галузі електрохімічної енергетики. Наприклад, добре відоме [1] його застосування в анодному процесі літій-іонних акумуляторів, що забезпечує питома ємність аноду ~ 339 мАгод/г. Проте, він безпосередньо не використовується в катодному  $Li^+$ - інтеркаляційному процесі, оскільки потенціал цієї реакції є невисоким, що змушує

до застосування в якості катодів зазначених акумуляторів дорогих речовин класу  $LiCoO_2$ , які, до речі, і лімітують питому ємність всього пристрою. Лише після фторування графіт є задовільним катодним матеріалом первинних літєвих джерел струму [2]. Однак технологія їх виготовлення є екологічно шкідливою.

Не використовується графіт безпосередньо і в якості активного матеріалу іншого виду пристроїв – електрохімічних конденсаторів з ємнісним чи псевдоємнісним механізмом накопичення енергії [3], так як відстань між графеновими шарами недостатня для проникнення електроліту і залучення, відповідно, великої активної поверхні. Тому в цьому разі застосовується інша алотропна форма природнього вуглецю – вугілля, яке після активування [4] забезпечує високоефективне електростатичне накопичення заряду, хоч для практично прийнятнього інтеркаляційного генерування енергії в катодному процесі воно як і графіт не придатне.

Таким чином, знаходження шляхів подолання вище висвітлених проблем мало б не тільки значний економічний ефект, але було б і цінним з наукової точки зору, як розширення відомих методів генерування і фарадеевського акумуляування енергії. Власне цьому і присвячена дана робота.

## 2. Концептуальні положення та методика експерименту

Як добре відомо [5], енергетична спроможність катодного матеріалу при  $Li^+$  інтеркаляційному струмоутворюючому процесі може бути оцінена з феноменологічного рівняння Нагельберга – Озуку:

$$\Delta G(x) = \mu_1(x) - \mu_0 = kT \ln \left[ \frac{x}{1-x} \right] + N\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + E_0 \quad (1)$$

де  $x$  – кількість впроваджених атомів “гостьового” компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу-“господаря”,  $\mu_1(x)$  – хімічний потенціал впровадженого “гостьового” компонента в матриці-“господарі”,  $\mu_0$  – його хімічний потенціал в металевому аноді,  $k$  – стала Больцмана;  $N$  – число найближчих сусідніх місць;  $\omega$  – енергія взаємодії впроваджених “гостьових” компонентів;  $E_F$  – положення рівня Фермі;  $C$  – параметр кристалічної ґратки;  $L$  – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса,  $E_0$  – енергія взаємодії “гість-господар”. Очевидно, що зменшення падіння  $\Delta G(x)$  з ростом  $x$  найефективніше можна добитися керуванням впливом 2-го і 3-го членів рівняння (1) за рахунок контрольованої зміни як власного, так і домішкового енергетичного спектру. Останнє дасть змогу “конструювати” потрібний вигляд розрядної кривої за допомогою відповідного характеру зміни положення рівня Фермі (безперечно, за виключенням початкових і наприкінцевих стадій розряду [6]). Водночас, виявлений нами ефект ентропійної стабілізації інтеркаляційних фаз [7] відкриває можливість підвищення питомої ємності шляхом вибору в якості матриці - «господаря» матеріалу з геометрично біль-

шими «гостьовими» позиціями, вистеленими слабо поляризовуваними атомами. Тому одним з можливих рішень поставленої задачі є підхід, що, насамперед, передбачає розширення кристалічної ґратки графіту. Він дасть змогу подальшого поміщення у його силоне кристалічне поле проміжного господаря для іонів літія і формування, таким чином, фракталізованого інтеркаляційного комплексу з дублетно-матричною ієрархічною архітектурою субгосподар<господар<гість>>. При цьому застосування в якості проміжного господаря супрамолекулярного кавітанда дасть можливість залучати до інтеркаляційного струмоутворення величезну кількість супрамолекулярних структур з почасти парадоксальними властивостями. Більше того, специфіка слабкості зв'язку рецептор-субстрат з його пікоподібним характером розмірно-енергетичних залежностей для комплементарної відповідності “господар-гість” має важливе значення для формування високовольтових катодів, оскільки дає принципову можливість акомодатії сильних окислювачів з енергією зв'язку в межах 25-50 меВ.

В наших експериментах в якості матриці - субгосподаря був використаний монодисперсний бразильський графіт марки ІВА №6 з розміром частинок 30 мкм. Розширення кристалічної ґратки здійснювалося шляхом ультразвукового (частота 20 кГц) опромінення впродовж 2 годин його інтеркальованої ( $H_2SO_4$ ) та окисленої [2] форм з наступним відпалом в атмосфері аргону при температурі 600 та 800 °С протягом однієї години. Синтез ієрархічної дублетно-матричної структури  $C<CS(NH_2)_2>$  здійснювався наступним чином. Після термовакуумної десорбції, яка проводилася при температурі 140 °С впродовж 2 годин при залишковому тиску  $10^{-2}$  мм. рт. ст., розширений графіт був просочений розплавом ( $T=182^\circ C$ ) тиосечовини (зображення її структури наведено на вставці до рис. 4) впродовж 0,5 години. Після цього проводилося відмивання поверхнево адсорбованого органічного прекурсора в дистильованій воді і висушування до постійної маси.

Рентгеноструктурні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-K $\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від площини (002) монокристалу піролітичного графіту, встановленого на дифрагованому пучку.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею 0,8 см<sup>2</sup> на нікелевій підкладці. Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал - струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) - зв'язуючий агент як 85% : 10% : 5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні і хлорсрібним електродом порівняння. Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот  $10^{-3} \div 10^6$  Гц за допомогою вимірювального комплексу “Autolab” фірми “Eco Chemie” (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу  $Z$  аналізувалися графоаналітичним методом з використанням програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%.

### 3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені дифрактограми бісульфату графіту, термообробленого при 600°C протягом 2 та 4-х годин у порівнянні з невідпаленим (еталонним) матеріалом. Як показали результати аналізу, на дифрактограмах відсутні рефлекси з усіма відмінними від нуля індексами Міллера (*hkl*), що свідчить про відсутність трьохмірного упорядкування графенових шарів. Крім того, спостерігається зміщення положення максимуму (002), що відповідає розсіянню від базисних (графенових) площин, в сторону більших кутів розсіяння, а також зростання його півширини (рис. 1, а). Профіль максимуму (002) апроксимували функцією Лоренца, що дало змогу визначити його півширину та розрахувати розмір блоків когерентного розсіювання за формулою Дебая – Шерера. Отримані дані вказують на деяке зменшення в процесі термообробки міжшарової відстані  $d_{(002)}$ , параметра ґратки  $c$  та розміру блоків когерентного розсіювання  $L$ , порівняно з еталоном, для якого  $d_{(002)}=3.373 \text{ \AA}$ ,  $c=6.712 \text{ \AA}$  (таблиця 1).

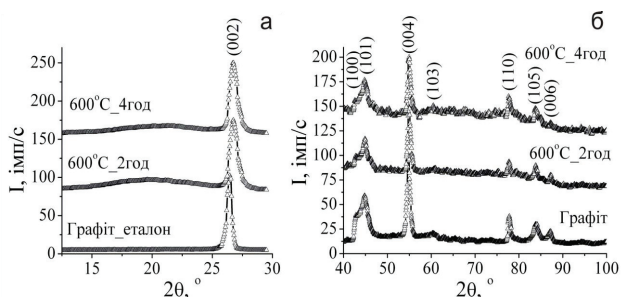


Рис. 1. Рентгенівські дифракційні спектри бісульфату графіту, відпаленого при 600 °С

Таблиця 1

Структурні параметри бісульфату графіта після термообробки

Зразок	a, Å	c, Å	$d_{(002)}$ , Å	$V$ , °	$\beta$ , °	L, Å
600°C, 2 год.	2.455	6.701	3.326	0.766	0.313	290
600°C, 4 год.	2.453	6.699	3.329	0.709	0.256	355

Як видно, розмір графітових блоків становить 290 Å після обробки протягом 2 год. та збільшується до 355 Å зі збільшенням тривалості обробки до 4 год. Підвищення температури розширення графіту до 800°C суттєво змінило рентгенодифракційні спектри (рис. 3). В області кутів дифракції  $2\theta=15-25^\circ$  спостерігається широкий дифузний максимум, поява якого ймовірно зумовлена тим, що в досліджуваному матеріалі присутня аморфна вуглецева фаза. Слід відзначити, що на дифрактограмах вихідного інтеркальованого графіту дифузний максимум у вказаній кутовій області не візуалізується.

Результати аналізу фазового складу виявили присутність в матеріалі двох політипних модифікацій кристалічної структури термічно розширеного графіта (гексагональної (H) та ромбічної (R)). Цей факт підтверджується аналізом тонкої структури дифракційних максимумів. Так, основний дифракційний пік при

$2\theta \approx 27^\circ$  з високою точністю апроксимується сумою двох симетричних максимумів, що відповідають відбиванням від площин (002)H та (003)R двох кристалічних модифікацій графіта (рис.3,а). Профіль піків описувався функцією Лоренца. Аналогічно, складний максимум в області кутів  $2\theta \approx 41-48^\circ$  може бути описаний як комбінація п'яти дифракційних максимумів (рис. 3, б), причому два з них належать гексагональній модифікації, два - ромбічній модифікації, а широкий максимум при  $2\theta = 45,12^\circ$  відповідає розсіянню від аморфної вуглецевої фази. Розмір областей когерентного розсіювання в напрямку гексагональної осі [001] становить близько 220Å для обох модифікацій графіта. Електронномікроскопічне зображення розширеного графіту наведено на вставці до рис. 2. Обчислено, що термообробка бісульфату графіта при 800°C призводить до збільшення порового об'єму приблизно в 4 рази.

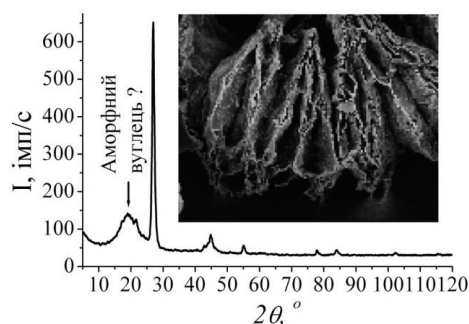


Рис. 2. Рентгенівський дифракційний спектр бісульфату графіта, розширеного при 800°C. На вставці до рисунка показано електронне зображення розширеного при 800°C інтеркальованого графіту

З термічно розширених матеріалів бісульфату графіту та окисленого графіту були виготовлені катоди для літєвих джерел струму, в яких електролітом служив одномолярний  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$  – бутиролактоні. Дослідження їхніх розрядних характеристик показало (рис.4), що матеріал, отриманий з окисленого графіту забезпечує більш як вдвічі вищу питому ємність, ніж матеріал, сформований термічним розширенням бісульфату графіту. Це, насамперед, може бути зумовлено різною електронною будовою, оскільки методом малокутового рентгенівського розсіювання встановлено, що в окисленому графіті інваріант Порода є суттєво меншим від аналогічного параметра для бісульфату графіту. Останнє зумовлюється зменшенням приблизно у 5 разів розсіяння на електронних неоднорідностях. Проте, найбільш цікавим є те, що наногібридизація термічно розширеного графіту при 800°C з органічним кавітаном – тіосечовиною підвищує енергоємність  $\text{Li}^+$  - інтеркаляційної струмоутворюючої реакції більш як в чотири рази. Цей результат підтвердив оправданість запропонованого підходу. Більше того, отримані значення питомої ємності засвідчують про конкурентоздатність отриманих матеріалів на ринку катодів первинних джерел струму [8].

Для вирішення проблеми підвищення ефективності ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії була синтезована структура нової архітектури – мезопористий вуглець з інкапсульованим фероценом (схематич-

не зображення молекули фероцену наведено на вставці до рис. 6.

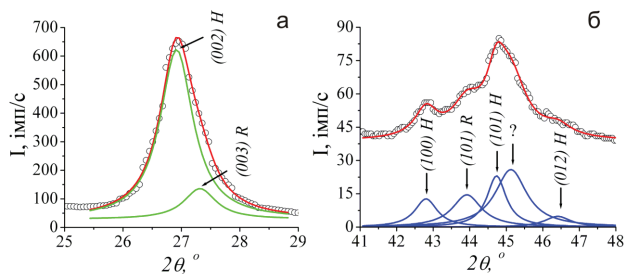


Рис. 3. Розклад дифракційних максимумів в області кутів  $2\Theta=25-29$  (а) та  $2\Theta=41-48$  (б)

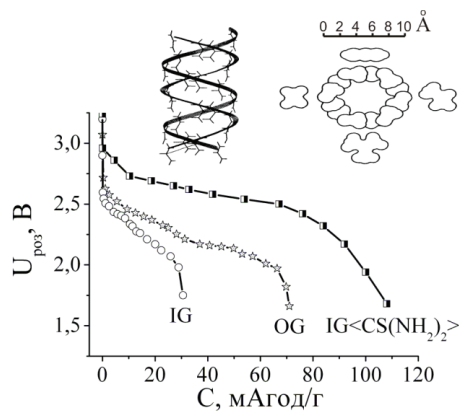


Рис. 4. Розрядні криві літєвого елемента з катодами на основі розширеного графіту, отриманого з окисленого, інтеркальованого та супрамолекулярного ансамблю на його основі. На вставці до рисунка показано схематичне зображення структури тіосечовини

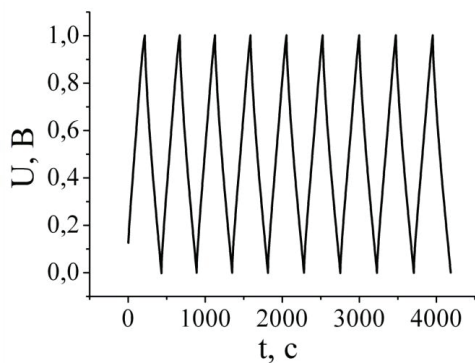


Рис. 5. Гальваностатичні цикли «заряд –розряд» для активованого вугілля з інкапсульованим фероценом

Він є одним з найбільш зворотніх електрохімічних систем. Наногібридизована структура  $C<Fe(C_2H_5)_2>$  забезпечує збільшення питомої ємності вихідного активованого вугілля з 52 Ф/г до 76 Ф/г. Гальваностатичні цикли «заряд-розряд» наведені на рис. 5. На рис. 6 показані діаграми Найквіста та відповідна їм заступна електрична схема. Видно, що традиційна для суперконденсаторів з ємнісним механізмом накопичення енергії ладдер – схема у своїй п'ятій ланці замість послідовно з'єднаних резистора і конденсатора містить

дифузійний імпеданс Варбурга, який вказує на розблокування по постійному струмі межі розділу електрод/електроліт, а значить – на псевдоємнісний механізм накопичення енергії.

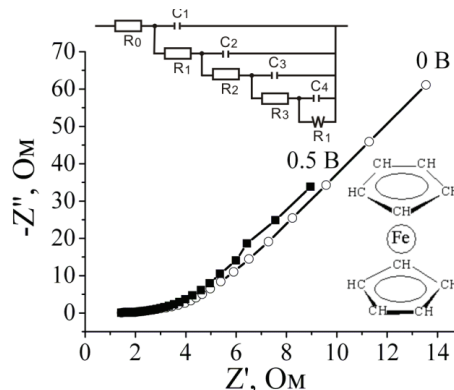


Рис. 6. Діаграми Найквіста для активованого вугілля з інкапсульованим фероценом

#### 4. Висновки

1. Розроблена технологія модифікації графіту, яка дозволяє його ефективно використовувати як катодних матеріалів літєвих джерел струму.
2. Для терморозширення графіту, як катодного матеріалу літєвих джерел струму, перевага надається окисленому графіту над інтеркальованою солеполібною формою графіту.
3. Наногібридизація розширеного графіту з органічним кавітаном – тіосечовиною більш як в чотири рази підвищує енергоємність  $Li^+$  - інтеркаляційної струмоутворюючої реакції.
4. Інкапсуляція фероцену в мезопористий вугілець в 1,5 рази підвищує його питому ємність, переводячи ємнісний механізм накопичення енергії у псевдоємнісний.

#### Література

1. Modern battery technology / Ed. Tuck C. D. S. - New - York : Ellis Horwood, 1991. - 579 p.
2. Физико - химические свойства графита и его соединений / Черныш И. П., Карпов И. И., Приходько Г. П., Шай В. М. – К.: Наукова думка, 1990.–200 с.
3. В.Е. Conway, Electrochemical Supercapacitors, Plenum Publishing, New York, 1999.
4. Mark W. Verbrugge, Ping Liu, Souren Soukiazian, Activated-carbon electric-double-layer capacitors: electrochemical characterization and adaptive algorithm implementation, J. Power Sources 141 (2005) 369–385.
5. Nagelberg A. S., Worrell W. L. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // J. Sol. State Chem. – 1981. – Vol. 38. - № 3. – P. 321 – 334.
6. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. – New York. – 1983. – №15. – P. 235 – 261.

7. Войтович, С.А. Ієрархічна дублетно-матрична структура C<FeS<sub>2</sub>> для Li<sup>+</sup>- та Mg<sup>++</sup>-інтеркаляційного струмоутворення / С.А. Войтович, І.І. Григорчак, М. В. Матвіїв // Фізична інженерія поверхні. – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 43-52.
8. Кромптон, Т. Первичные источники тока . Пер. с англ. - М. : Мир, 1986. - 328 с.

### Abstract

The article includes the developed methods of natural graphite modification for its effective use as a cathode material of lithium power sources. It was determined that nanohybridization of thermally expanded graphite with organic thiourea increases the energy capacity Li<sup>+</sup> - intercalation galvanic reaction. This paper analyzes in detail the structure of the modified graphite and its physical properties. In particular, by small-angle X-ray scattering method, it was revealed that in the oxidized graphite the invariant Species is significantly lower than the same parameter for graphite bisulfate. This depends on a decrease of the scattering approximately by 5 times on electronic inhomogeneities. The heat treatment of graphite bisulfate at 600 and 800 °C increases the poral volume by about 4 times. For the first time, the supramolecular ensemble of mesoporous graphite – ferrocene was synthesized, as an active material for pseudocapacitors, which provides the increase of the specific capacity of initial activated carbon.

**Keywords:** intercalation, impedance spectroscopy, small-angle X-ray scattering, oxidized graphite, pseudocapacitor

Розглянуто взаємодію електромагнітного випромінювання (ЕМВ) з плоско-неоднорідними шарами (покриттями), що поділяють два однорідних діелектричних півпростори. Для визначення коефіцієнтів відбиття і прозорості використовується імпедансний метод. Проведено аналіз отриманих результатів і показана фільтруюча властивість шаруватих нанопокриттів

**Ключові слова:** електромагнітне випромінювання, нанопокриття, імпедансний метод

Рассмотрено взаимодействие электромагнитного излучения (ЭМИ) с плоско-неоднородными слоями (покрытиями), которые разделяют два однородных диэлектрических пространства. Для определения коэффициентов отражения и прозрачности используется импедансный метод. Проведен анализ полученных результатов и показано фильтрующее свойство слоистых нанопокровтий

**Ключевые слова:** электромагнитное излучение, нанопокровтие, импедансний метод

УДК 535.3; 535.5; 537.5; 539.51

## ВЗАЄМОДІЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З НАНОПОКРИТТЯМИ

**Н. Г. Шкода**

Кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України  
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, Україна, 03164  
Контактний тел.: 095-423-46-01  
E-mail: n\_shkoda@ukr.net

**С. В. Шостак**

Кандидат фізико-математичних наук, доцент  
Кафедра вищої та прикладної математики\*  
Контактний тел.: 066-363-37-83  
E-mail: shostakserg@ukr.net

**Я. С. Криворучко**

Старший викладач\*  
Контактний тел.: 050-240-01-86  
E-mail: krayana@ukr.net

\*Національний університет біоресурсів і природокористування  
вул. Героїв оборони, 15, м. Київ, Україна, 03041

### 1. Вступ

Останнім часом особливий інтерес викликають нанотехнології, за допомогою яких створюються нові матеріали, що мають особливі властивості. В таких матеріалах використовуються так звані нанопокриття, які мають розмір від 1 нм до 20 нм.

В роботі розглядається взаємодія електромагнітного випромінювання (ЕМВ) з плоско-неоднорідним шаром (покриттям), що поділяє два однорідних діелектричних півпростори. Покриття може складатися з довільної кількості шарів, товщини яких мають порядок десятків нанометрів із довільними значеннями діелектричних і магнітних проникностей.