

ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫЕ БУРЫЕ УГЛИ КАК ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Ю.В. Тамаркина, Р.Д. Мысык, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,
ул. Р.Люксембург, 70, 83114, Донецк

С целью создания электродных материалов для конденсаторов с двойным электрическим слоем изучены активированные угли, полученные термолизом (800°C , 1ч) бурого угля Александрийского месторождения (Украина) с гидроксидом калия при варьировании соотношения $\text{KOH}/\text{уголь}$ ($R_{\text{KOH}}=0,2\ldots 1,0 \text{ г/г}$). Показано, что материалы, полученные при $R_{\text{KOH}}\geq 0,5 \text{ г/г}$, обладают удовлетворительными электродными характеристиками при использовании в конденсаторах с органическим электролитом и устойчиво работают в диапазоне (до $\sim 3 \text{ В}$) стабильности электролита – тетрафторбората тетраэтиламмония в ацетонитриле. Установлено, что максимальной гравиметрической емкостью (100 Ф/г) обладает материал, полученный при $R_{\text{KOH}}=1,0 \text{ г/г}$. Минимальное падение емкости с ростом гравиметрической плотности тока проявляет образец, полученный при $R_{\text{KOH}}=0,5 \text{ г/г}$. Различия в поведении образцов объяснены разной долей пор диаметром до 1 нм.

Введение

С целью повышения эффективности работы ионисторов – конденсаторов с двойным электрическим слоем (КДЭС) – в настоящее время исследуют разные углеродные материалы в качестве электродов КДЭС [1]. Наиболее часто используют вещества с высокоразвитой пористой структурой, к которым относятся нанопористые материалы (НПМ) на основе карбидов металлов [2, 3] и активированные угли, получаемые химической активацией [4–7]. Новые электроды создаются таким образом, чтобы обеспечить высокую емкость конденсатора, минимальное падение энергии при увеличении мощности и стабильную работу при большом числе циклов заряда-разряда [1]. Это может быть достигнуто для углеродных материалов с высокоразвитой поверхностью ($\geq 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и специфическим распределением микро- и мезопор по размерам. В частности, для достижения высокой емкости важны нанопоры диаметром до 1 нм [8], но не менее 0,68 нм, поскольку такие поры недоступны для десольватированного катиона органического электролита (NEt_4^+). Развитая мезопористость важна для исключения резкого снижения удельной энергии при быстрых скоростях заряда и разряда [9]. Наиболее простой метод получения такого рода материалов – это термолиз ($600\text{--}900^{\circ}\text{C}$) углеродсодержащего предшественника в присутствии гидроксида калия. Таким методом получают используемые в ионисторах электродные материалы из ископаемых углей разной степени метаморфизма [4], пеков [5], нанотрубок [6], коксов [10], органических волокон [11], различных видов растительного сырья [7].

Нанопористый углеродный материал может быть получен также из Александрийского бурого угля (Украина) при его нагревании с гидроксидами щелочных металлов [12]. При весовом соотношении $\text{KOH}/\text{уголь}$ до 2,0 г/г, температуре 800°C и времени активации 1 ч образуются углеродные материалы с выходом 20–40 %, величиной удельной поверхности $1000\text{--}1800 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарным объемом пор до $1 \text{ см}^3/\text{г}$ и

объемом микропор до $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. Этот буроугольный НПМ проявляет высокую активность по отношению к адсорбатам разной природы – как к ионам, так и молекулам в водной и газовой фазах. Это экспериментально подтверждено на примере адсорбции фенола и катионов свинца (II) [13, 14], красителя метиленового голубого и элементарного иода [15], водорода при температуре 77 К [16] и ксенона [17].

Предварительные исследования показали, что этот буроугольный материал проявляет достаточно высокую активность в электросорбции ионов, что является определяющим для накопления энергии в ионисторах.

Цель работы – исследование химически активированных бурых углей как электродов для суперконденсаторов с органическим электролитом – тетрафторборатом тетраэтиламмония в ацетонитриле. Также представлялось целесообразным оценить влияние соотношения щелочь/уголь на электросорбционные характеристики электродов.

Экспериментальная часть

Электродный материал получен нагреванием бурого угля с КОН в атмосфере аргона при весовом соотношении КОН/уголь – $R_{\text{KOH}} \leq 1 \text{ г/г}$. Навеску (5 г) пропитанного щелочью угля помещали в реактор (800°C), выдерживали 1 ч, охлаждали до комнатной температуры и отмывали от щелочи. Эти образцы обозначены как АУ-К(R_{KOH}). Например, АУ-К(0,2) – образец, полученный нагреванием угля с КОН при соотношении КОН/уголь $R_{\text{KOH}}=0,2 \text{ г/г}$. Для сравнения использован образец, обозначенный АУ и полученный нагреванием в тех же условиях (800°C , 1 ч) бурого угля без щелочи. Исходное сырье – бурый уголь Александрийского месторождения (Украина) с размером частиц 0,5–1,0 мм с зольностью A^d 11,7% и влажностью W^a 12,4%. Элементный состав (% daf): С 70,4; Н 6,0; S 3,8; N 2,0; О 7,8.

Параметры пористой структуры определены на основании изотерм адсорбции-десорбции азота (77 К, прибор Quantachrome Autosorb 6В) образцами АУ и АУ-К. Перед измерениями образцы дегазировали при 200°C в течение 20 ч. Величину удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) определяли методом ВЕТ [18] в области изотермы, ограниченной диапазоном $(P/P_0)=0,05\dots 0,035$. Суммарный объем пор V_Σ ($\text{см}^3/\text{г}$) определяли по количеству N_2 , адсорбированного до $P/P_0 \sim 1,0$. Распределение мезопор по размерам рассчитывали методом ВЖН [19]. Объем микропор $V_{\text{ми}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) определяли по методу Дубинина–Радускевича [20]. Распределение микропор по размерам и величину удельной поверхности S_{DFT} ($\text{м}^2/\text{г}$) определяли с использованием DFT-подхода [21]. Из DFT-кривой рассчитывали объем пор диаметром до 1 нм ($V_{1\text{нм}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) и величину поверхности $S_{\text{DFT}<0,68\text{нм}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$), доступной десольватированным катионам электролита – катионам тетраэтиламмония, имеющим диаметр 0,68 нм. Также рассчитывали доли мезопор $V_{\text{ме}}/V_\Sigma$, микропор $V_{\text{ми}}/V_\Sigma$ и долю пор диаметром до 1 нм $V_{1\text{нм}}/V_\Sigma$.

Электроды изготавливали в виде таблеток одинаковой массы (~8–15 мг) прессованием (~5 МПа) смеси образца (АУ или АУ-К) (85 % мас.) с сажей (5 % мас.) и поливинилиденфторидом в качестве связующего (10 % мас.). Электрохимические измерения проводили в двухэлектродной ячейке, являющейся прототипом промышленно выпускаемых ионисторов. Ячейка собирается в герметичном корпусе и состоит из токоподводящих стержней, двух идентичных углеродных электродов и пористой мембраны между ними. Электролит – 1,5 М раствор тетрафторбората тетраэтиламмония в ацетонитриле, который наиболее широко используется в промышленных ионисторах. Сборку ячеек осуществляли в атмосфере аргона в боксе для исключения попадания в электролит кислорода и воды. Электрохимические испытания, включающие циклическую вольтамперометрию и гальваностатическое циклирование, проводили в диапазоне напряжений 0–3 В на приборе Arbin-BT2000.

При измерении методом циклической вольтамперометрии емкость в пересчете на один электрод определяли по формуле $C = 2 \cdot i \cdot v \cdot m$, где C – емкость, Ф/г; i – ток, мА; v – скорость сканирования, мВ/с; m – масса электрода, г. При гальваностатических измерениях емкость в пересчете на один электрод определяли по формуле $C = 2i \cdot (\tau_2 - \tau_1) / (U_1 - U_2) \cdot m$, где C – емкость, Ф/г; i – ток, мА; τ_2 и τ_1 – время окончания и начала разряда, с; U_1 и U_2 – напряжение начала и окончания разряда, мВ; m – масса электрода, г. Величину U_1 определяли с учетом омических потерь напряжения. Удельную энергию КДЭС рассчитывали по формуле $E = C(U_1^2 - U_2^2) / 8m$, где C – емкость, Ф/г; U_1 и U_2 – напряжение начала и окончания разряда, мВ; m – масса электрода, г. Удельную мощность рассчитывали по формуле $P = E / (\tau_2 - \tau_1)$.

Результаты и обсуждение

Исходный бурый уголь обладает низкой удельной поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}} = 8 \text{ м}^2/\text{г}$). При получении образца АУ нагреванием угля при 800°C (1 ч) наблюдается небольшое развитие пористой структуры (возрастание поверхности до $S_{\text{ВЕТ}} = 123 \text{ м}^2/\text{г}$), обусловленное, вероятно, реакциями с газами термодеструкции угля. Суммарный объем пор в АУ невелик и составляет $V_{\Sigma} = 0,14 \text{ см}^3/\text{г}$. Больше половины ($0,53V_{\Sigma}$) всех пор в АУ составляют макропоры; доли микропор и мезопор близки и примерно в два раза ниже, поры диаметром до 1 нм практически не образуются (таблица).

Таблица. Пористость электродных материалов АУ и серии АУ-К

Параметр	Материал				
	АУ	АУ-К(0,2)	АУ-К(0,5)	АУ-К(0,8)	АУ-К(1,0)
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	123	664	1212	1348	1706
$S_{\text{DFT}}, \text{м}^2/\text{г}$	74	515	1356	1411	1680
$S_{\text{DFT} < 0,68 \text{ нм}}, \text{м}^2/\text{г}$	63	406	465	538	777
$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	0,14	0,34	0,74	0,88	0,99
$V_{\text{mi}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,03	0,25	0,41	0,48	0,71
V_{mi}/V_{Σ}	0,22	0,74	0,55	0,55	0,72
$V_{\text{me}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,035	0,064	0,30	0,35	0,28
V_{me}/V_{Σ}	0,25	0,19	0,40	0,40	0,28
$V_{1\text{нм}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,007	0,13	0,35	0,36	0,40
$V_{1\text{нм}}/V_{\Sigma}$	0,05	0,38	0,48	0,40	0,41

Образующиеся при термоллизе с КОН материалы серии АУ-К обладают более развитой поверхностью и большим объемом пор. С ростом соотношения КОН/уголь величина удельной поверхности возрастает в 14 раз (от $123 \text{ м}^2/\text{г}$ до $1706 \text{ м}^2/\text{г}$) (рис. 1, линия 1), а суммарный объем пор – в 7 раз (от $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0,99 \text{ см}^3/\text{г}$), а объем микропор увеличивается в 24 раза (от $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0,71 \text{ см}^3/\text{г}$). В образцах серии АУ-К макропоры отсутствуют либо их доля мала (до 0,07).

Доля пор диаметром до 1 нм достаточно высока (0,38–0,48), тогда как у образца АУ эти поры практически отсутствуют ($V_{1\text{нм}}/V_{\Sigma} \leq 0,05$).

У образцов серии АУ-К намного сильнее развита микропористая структура (рис. 2), причем распределение микропор по размерам существенно зависит от соотношения $R_{\text{КОН}}$. Для образца АУ-К(0,2) наибольшее число пор имеет диаметр около 1 нм, а число пор диаметром до 0,7 нм и больше 1,5 нм – намного меньше. Образцы, полученные при $R_{\text{КОН}} \geq 0,5 \text{ г/г}$ (материалы АУ-К(0,5) и АУ-К(1,0)), характеризуются существенно более развитой системой пор до 0,7 нм и значительно большим числом пор диаметром $\geq 1,2 \text{ нм}$.

Было сделано предположение, что столь разительные изменения характеристик пористой структуры при варьировании соотношения КОН/уголь сильно отразятся на характеристиках этих материалов как электродов для КДЭС.

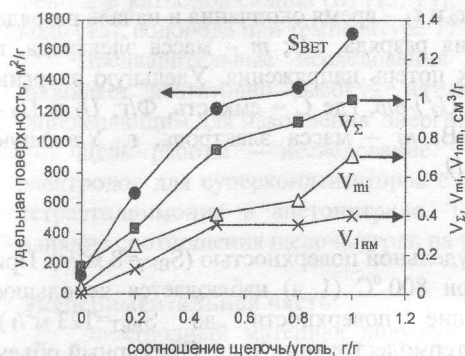


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности и объемов пор от соотношения КОН/уголь

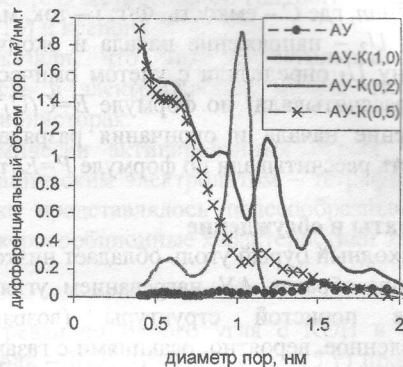


Рис. 2. Распределение микропор по размерам (метод DFT)

Образец АУ оказался непригодным в качестве электродов КДЭС в силу низкой емкости ($C \leq 5$ Ф/г) и интенсивного протекания вторичных реакций при небольшом напряжении ($U \leq 1$ В). Дальнейшие измерения выполнены только на образцах серии АУ-К.

На рис. 3 изображены гальваностатические кривые заряда-разряда конденсаторов с электродными материалами серии АУ-К. Для всех образцов наблюдаемые зависимости близки к линейным. Это свидетельствует о том, что основным процессом накопления энергии является электросорбция; вторичные окислительно-восстановительные реакции (обычно, проявляющиеся как отклонения от линейности) не идентифицируются, то есть ячейки с материалами АУ-К работают как электрохимические конденсаторы. В серии АУ-К материал АУ-К(0,2) проявляет наиболее резкое снижение напряжения при разряде (рис. 3, линия 1), что свидетельствует о его более низкой емкости по сравнению с остальными образцами. В режиме заряда зависимости для образцов АУ-К(0,5) и АУ-К(1,0) практически совпадают в области низких напряжений ($U \leq 1,25$ В), но отличаются при более высоких напряжениях ($U = 1,25 \dots 3$ В). Более быстрый рост напряжения для образца АУ-К(0,5) указывает, вероятно, на возрастающее сопротивление накоплению ионов в двойном электрическом слое.

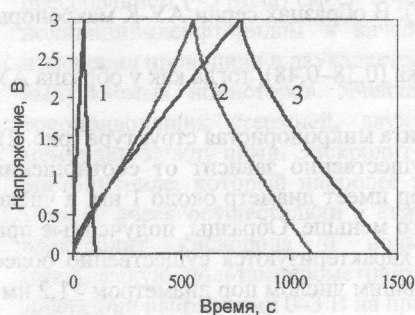


Рис. 3. Гальваностатические зависимости заряда-разряда КДЭС с буроугольными электродными материалами: 1 – материал АУ-К(0,2); 2 – АУ-К(0,5); 3 – АУ-К(1,0). Гравиметрическая плотность тока 200 мА/г.

Это может быть вызвано предельным заполнением поверхности электродного материала ионами при $U \rightarrow 3\text{ В}$ [11]. Образец АУ-К(1,0) демонстрирует при разряде наименее резкое падение напряжения во всем интервале (0–3 В), а значит, проявляет наибольшую гравиметрическую емкость.

Различия в поведении материалов конденсатора более наглядно иллюстрируют кривые циклической вольтамперометрии (рис. 4). Наблюдаемые значения емкости образцов увеличиваются с ростом количества щелочи на стадии получения материала. Материал АУ-К(1,0) проявляет максимальную емкость ($C=100\text{ Ф/г}$) и достаточно устойчив в области стабильности электролита ($U \leq 3\text{ В}$). В области 1,3–1,5 В на кривой вольтамперометрии наблюдается локальное увеличение емкости, связанное с протеканием вторичных реакций. Эти реакции ведут к появлению вторичных продуктов, которые обычно вызывают повышение сопротивления и ухудшают свойства электрода при большом числе циклов.

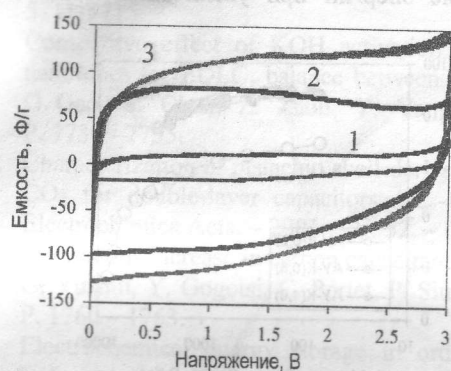


Рис. 4. Циклические вольтамперо-граммы образцов АУ-К(0,2) (1), АУ-К(0,5) (2) и АУ-К(1,0) (3) (скорость развертки 5 мВ/с)

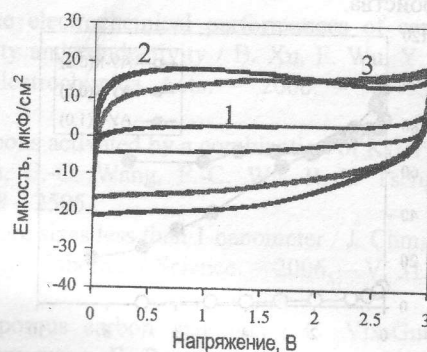


Рис. 5. Циклические вольтамперо-граммы образцов АУ-К(0,2) (1), АУ-К(0,5) (2) и АУ-К(1,0) (3) (скорость развертки 5 мВ/с)

Для материала АУ-К(0,5) наблюдается эффект существенного падения емкости в области напряжений 1,5–3,0 В (рис. 4, линия 2), аналогичный описанному для электродов, полученных термоллизом мезофазного пека с КОН [11]. Этот же эффект вызывает резкое возрастание напряжения на гальваностатической кривой (рис. 3, линия 2), связан с насыщением поверхности ионами при приближении к максимально возможному напряжению для данного электролита (3 В) и наблюдается для материалов с преобладанием пор диаметром до 1 нм [11].

На рис. 5 приведены кривые циклической вольтамперометрии, рассчитанные на единицу доступной поверхности (в мкФ/см²), то есть поверхности, доступной несольватированным катионам тетраэтиламмония диаметром 0,68 нм. По этим данным максимальную емкость проявляет образец АУ-К(0,5), но только в области напряжений до 2 В. Это означает, что поверхность образца АУ-К(0,5) насыщается быстрее, что и является причиной последующего падения емкости в интервале напряжений 2–3 В (рис. 4 и 5, линия 2). Эффект насыщения связан с высокой долей пор диаметром до 1 нм (рис. 2, линия 2) [11]. Напротив, для образца АУ-К(1,0) такой эффект не наблюдается, что можно связать с большей долей пор более 1 нм (рис. 2, линия 3).

Для практических целей КДЭС должны обеспечивать минимальное падение энергии при увеличении мощности [1]. В частности, необходимо, чтобы материал

электрода исключал резкое падение емкости при увеличении плотности тока. По этому параметру наименее приемлем материал АУ-К(0,2), для которого наблюдаются низкие значения емкости (до 9 Ф/г), а также 9-кратное снижение емкости при повышении гравиметрической плотности тока до 7 А/г (рис. 6, линия 1). В тех же условиях материал АУ-К(1,0) показывает существенно более высокую емкость (до 100 Ф/г) и менее ошутимое ее снижение (в 4 раза). Образец АУ-К(0,5) проявил особое свойство: показал низкое снижение (в 1,3 раза) емкости при увеличении плотности тока до 7 А/г. Это отличие может быть связано с распределением микропор по размерам, в частности, образец АУ-К(0,5) обладает наименьшей долей пор диаметром более 1 нм (рис. 2).

На рис. 7 приведены диаграммы Рагона, которые являются технической характеристикой КДЭС, использующих высокопористые углеродные материалы [1]. Чем выше удельная энергия при той же мощности, тем эффективнее работа КДЭС. Буроугольные материалы, полученные при соотношении КОН/уголь $\geq 0,5$ г/г, показывают технически приемлемое снижение энергии при увеличении мощности устройства.

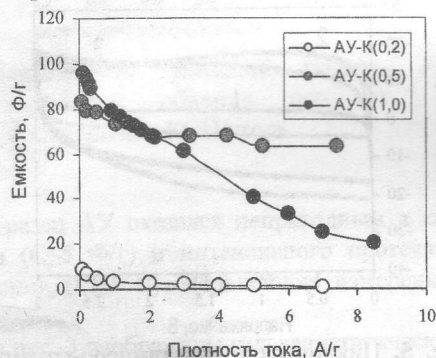


Рис. 6. Зависимости емкости от гравиметрической плотности тока для образцов АУ-К(0,2), АУ-К(0,5) и АУ-К(1,0).

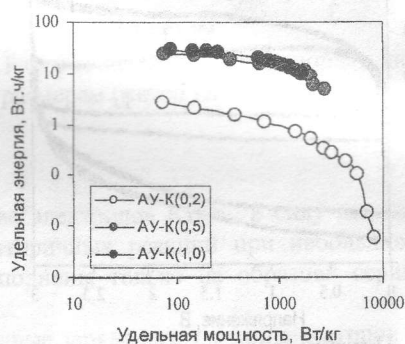


Рис. 7. Диаграммы Рагона для конденсаторов с электродными материалами АУ-К(0,2), АУ-К(0,5) и АУ-К(1,0).

Выводы

Материалы, полученные термолизом (800 °С, 1ч) Александрийского бурого угля с гидроксидом калия (соотношение КОН/уголь – $R_{\text{КОН}}=0,5-1,0$ г/г), обладают удовлетворительными электродными характеристиками для конденсаторов с двойным электрическим слоем с органическим электролитом. Они устойчиво работают во всем диапазоне (до ~3 В) стабильности электролита – тетрафторбората тетраэтиламмония в ацетонитриле.

Материал, полученный при $R_{\text{КОН}}=1,0$ г/г обладает максимальной гравиметрической емкостью (100 Ф/г). Образец, полученный при $R_{\text{КОН}}=0,5$ г/г, характеризуется минимальным падением емкости при увеличении гравиметрической плотности тока. Различия в поведении образцов обусловлены различием в распределении микропор по размерам.

Авторы выражают глубокую признательность сотруднику Института сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины Цыбе Н.Н. за регистрацию изотерм адсорбции азота образцами активированных углей.

Литература

1. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications. – N.Y.: Kluwer Acad., Plenum. – 698 p.
2. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance / J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi // *Power Sources*. – 2006. – V. 158. – № 1. – P. 765 – 772.
3. The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor / M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma, E. Lust, A.F. Burke // *Power Sources*. – 2006. – V. 162. – № 2. – P. 1460 – 1466.
4. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte / D. Losano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 1765 – 1775.
5. Preparation and electrochemical properties of pitch-based activated carbon aerogels / X. Zeng, D. Wu, R. Fu, H. Lai, J. Fu // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53. – P. 5711-5715.
6. Competitive effect of KOH activation on the electrochemical performances of carbon nanotubes for EDLC: balance between porosity and conductivity / B. Xu, F. Wu, Y. Su, G. Gao, S. Chen, Z. Zhou, Y. Yang // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53. – P. 7730 – 7735.
7. Characterization of pistachio shell-derived carbons activated by a combination of KOH and CO₂ for double-layer capacitors / C.-C. Hu, C.-C. Wang, F.-C. Wu, R.-L. Tseng // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – P. 2498 – 2505.
8. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer / J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna // *Science*. – 2006. – V. 313. – P. 1760 – 1763.
9. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials / C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurevicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Beguin // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 1293-1302.
10. Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high performance carbon for electric double layer capacitor / S. Mitani, S.-I. Lee, S.-H. Yoon, K. Korai, I. Mochida // *Power Sources*. – 2004. – Vol. 133. – P. 298 – 301.
11. Mysyk R., Raymuno-Pinero E., Beguin F. Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11. – P. 554-556.
12. Тамаркина Ю.В. Конверсия Александрийского бурого угля в адсорбенты в условиях химической активации // *Углеким. жур.* – 2005. – № 5-6. – С. 32 – 36.
13. Адсорбция фенола химически активированным бурым углем / Л.Н. Исаева, В.В. Симонова, Ю.В. Тамаркина, Д.В. Бован, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // *Наук. праці Донецьк. національн. техн. ун-ту. Хімія і хімічна технологія.* – 2009. 12 (144). – С. 122-127.
14. Адсорбция фенола активными углями, полученными термолизом бурого угля с гидроксидом калия / Л.Н. Исаева, Ю.В. Тамаркина, Д.В. Бован, Ю.В. Кучеренко // *Журн. сибир. федерал. ун-та. Химия*. – 2009. – Т.2, №1. – С. 25 – 32.
15. Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термолизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Маслова, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко // *Журн. прикл. химии*. – 2008. – Т. 81, Вып. 7. – С. 1088 – 1091.
16. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией Александрийского бурого угля / Ю.В. Тамаркина, В.Г. Колобродов, Т.Г. Шендрик, В.А. Кучеренко // *Химия тверд. топлива*. – 2009. – № 4. – С. 46-50.

17. Адсорбция водорода и ксенона нанопористыми материалами из бурого угля / Т.Г. Шендрик, В.Г. Колобродов, Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: Тез. докл. XI междунар. конф. (ICHMS'2009). – Киев: АНУ. – 2009. – С. 638–639.
18. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – V. 60. – № 2. – P. 309–319.
19. Barret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – P. 373–380.
20. Дубинин М.М., Радущкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // Докл. АН СССР. – 1947. – Т.55, № 4. – С.331–334.
21. Ravikovitch P.I., Neimark A.V. Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 11171–11179.

CHEMICALLY ACTIVATED BROWN COALS AS ELECTRODES FOR SUPERCAPACITORS WITH ORGANIC ELECTROLYTE

Y.V. Tamarkina, R.D. Mysyk, V.A. Kucherenko, T.G. Shendrik

L.M. Litvivnenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, R.Luxemburg st, 70, 83114, Donetsk

With a view of designing novel materials for electric double layer capacitors, activated carbons prepared by thermolysis of Alexandriya brown coal with KOH at various KOH/coal ratios ($R_{\text{KOH}}=0,2-1,0$ g/g) were studied. Materials produced at $R_{\text{KOH}} \geq 0,5$ g/g were shown to have satisfactory electrode characteristics in organic-based capacitors within the electrolyte voltage window (tetraethylammonium tetrafluoroborate, voltages up ~ 3 V). It was established that the maximum gravimetric capacitance is exhibited by the material prepared at $R_{\text{KOH}}=1$ g/g. The sample prepared at $R_{\text{KOH}}=0,5$ g/g demonstrated the minimum capacitance loss on increasing the current density. Differences in the behavior of samples were explained by different portions of pores less than 1 nm in diameter.

ХІМІЧНО АКТИВОВАНЕ БУРЕ ВУГІЛЛЯ ЯК ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ З ОРГАНІЧНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ

Ю.В. Тамаркіна, Р.Д. Мисик, В.О. Кучеренко, Т.Г. Шендрік

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Р.Люксембург, 70, 83114, Донецьк

З метою створення електродних матеріалів для конденсаторів подвійного електричного шару вивчено активоване вугілля, одержане термолізом (800°C , 1 год) бурого вугілля Олександрійського родовища (Україна) з гідроксидом калію при варіюванні співвідношення KOH/вугілля ($R_{\text{KOH}}=0,2 \dots 1,0$ г/г). Показано, що матеріали, отримані при $R_{\text{KOH}} \geq 0,5$ г/г, мають задовільні електродні характеристики при використанні в конденсаторах з органічним електролітом та стало працюють в діапазоні (до ~ 3 В) стабільності електроліту – тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі. Встановлено, що максимальну гравіметричну ємність (100 Ф/г) показує матеріал, отриманий при $R_{\text{KOH}}=1,0$ г/г. Мінімальне падіння ємності з ростом гравіметричної густини току проявляє зразок, отриманий при $R_{\text{KOH}}=0,2$ г/г. Відмінності у поведінці зразків пояснено різною долею пор діаметром до 1 нм.