

В.І. Мандзюк¹, Ю.О. Кулик², Н.І. Нагірна¹, І.П. Яремій¹

Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння

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

У роботі досліджено вплив температури карбонізації сировини рослинного походження на пористу структуру отриманого з неї вуглецевого матеріалу. Встановлено, що отриманий вуглецевий матеріал характеризується розвпорядкованою структурою, в якому при зростанні температури карбонізації формуються графітоподібні кластери розміром 20-30 Å. Зростання температури карбонізації зумовлює також розвиток пористої структури матеріалу, що позначається у збільшенні як площі поверхні, так і об'єму пор. Показано, що карбонізований матеріал характеризується наявністю масових і поверхневих фракталів, причому, масові фрактали сформовані з первинних вуглецевих нанокластерів розміром 27-45 Å. При зростанні температури фрактальна розмірність масових фракталів зменшується, що задовільно корелює зі змінною пористою об'єму матеріалу.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, рентгенівська дифрактометрія, малокутове розсіяння рентгенівських променів, фрактальна будова.

Стаття постуила до редакції 03.01.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Одним із основних шляхів удосконалення існуючих і створення нових електрохімічних технологій є розробка нових електродних матеріалів, які володіють необхідними властивостями – високою електрокаталітичною активністю, стабільністю і недефіцитністю вихідних компонентів [1]. Дані вимоги можуть бути забезпечені при створенні електродів на основі пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ), які активно використовуються як електродні матеріали для первинних і вторинних хімічних джерел струму та суперконденсаторів [2-7].

Одним із основних способів отримання ПВМ є високотемпературна обробка (до 2000°C) деяких вуглецьвмісних речовин (вуглецевих прекурсорів) в інертній атмосфері, яка називається карбонізацією [8]. Залежно від виду використовуваного прекурсор (твердий, рідкий чи газоподібний) по різному будуть протікати реакції, що призводять до отримання вуглецевого матеріалу. Наприклад, для твердофазних вуглецевих прекурсорів (фенольні смоли чи целюлоза) запропоновано схему процесу карбонізації, зображену на рис. 1, на якій показано основні компоненти, що видаляються в результаті процесу піролізу, та зміни, що відбуваються із залишковою речовиною [8]. Зокрема, на початку процесу піролізу

прекурсорів спочатку відбувається видалення газоподібних аліфатичних, а потім ароматичних молекул з низькою молекулярною масою, оскільки деякі С–С зв'язки є слабшими за С–Н зв'язки. Поряд з видаленням вказаних вуглеводнів мають місце процеси циклізації та ароматизації, пізніше відбувається поліконденсація ароматичних молекул. В околі температури 600°C вилучаються, в основному, чужорідні атоми (кисень і водень) у вигляді сполук CO₂, CO і CH₄. На цій стадії залишкова речовина знаходиться в рідкому чи твердому стані, залежно від вихідного прекурсор. Вище 800°C в результаті поліконденсації ароматичних молекул основним видаленим газом є водень. Залишкова речовина у твердому стані, карбонізована вище 800°C, часто називається вуглецевим матеріалом, який все ще містить водень і незначну кількість чужорідних атомів, таких як O, N і S. Для вилучення останніх необхідно проводити теплову обробку до температури 2000°C. Піроліз прекурсорів і карбонізація продуктів піролізу досить часто перекриваються один з одним. Процеси карбонізації можуть бути розділені на дві стадії – перша карбонізація пов'язана з видаленням вуглеводнів у вигляді газів, а друга карбонізація – з видаленням легких газів. Як правило, весь процес від прекурсор до отримання вуглецевого матеріалу називається карбонізацією. Цілком очевидно, що

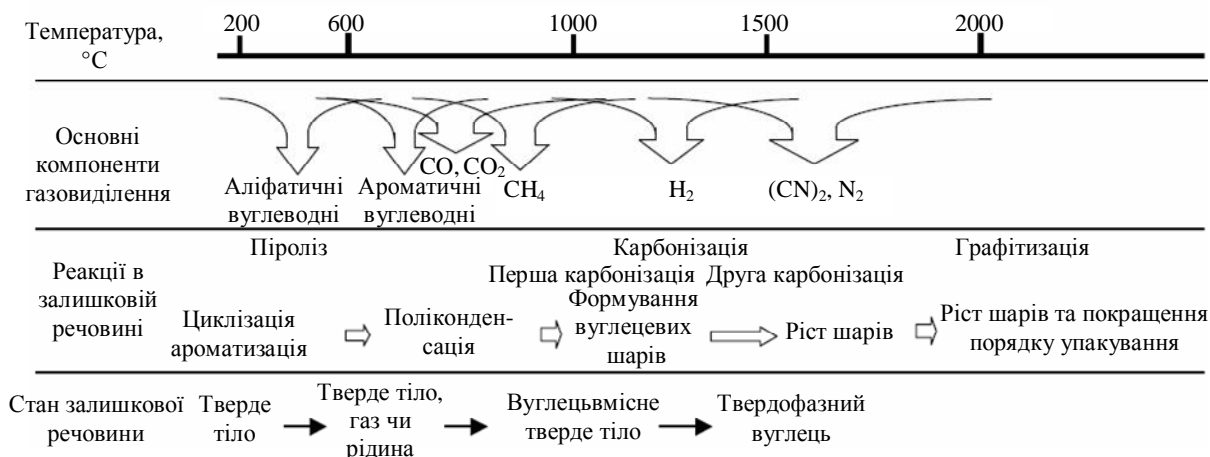


Рис. 1. Процес карбонізації твердофазних прекурсорів [8].

перебіг цього процесу, а також вибір температурного інтервалу для отримання вуглецевого матеріалу сильно залежить від виду вихідного прекурсорів та умов теплової обробки (температури, швидкості нагрівання, тиску та концентрації), оскільки саме ці фактори визначатимуть пористу структуру, стан поверхні та морфологію отриманого продукту. Від останніх, в свою чергу, залежить, в якій сфері буде застосовуватися той чи інший вуглецевий матеріал.

Для дослідження структурних та морфологічних особливостей ПВМ використовується ряд методів: рентгенівська дифрактометрія [9], малокутове рентгенівське розсіяння [10-12], малокутове розсіяння нейтронів [12-14], адсорбція/десорбція газів [15-17] та ін. Кожен з них має як свої переваги, так і недоліки, проте вони дають можливість отримати цінну інформацію про пористу структуру матеріалів (питому поверхню, загальний об'єм пор та об'єм мікропор, розмір, форму пор та їх розподіл за розміром, фрактальну будову і т.п.).

Метою даної роботи є дослідження впливу високотемпературної обробки сировини рослинного походження на характеристики пористої структури вуглецевих матеріалів з використанням методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння.

I. Експеримент

Об'єктами дослідження були зразки ПВМ, отримані в інтервалі температур гідротермальної карбонізації $t = 600 \div 1100^\circ\text{C}$ (температура змінювалася через кожні 100°C). Подрібнені механічним способом кісточка абрикосу поміщалися в автоклав, який заповнювався дистильованою водою та щільно закривався. Після цього автоклав розташовувався у пічці, де при заданій температурі відбувалося отримання вуглецевого матеріалу. Детально режими гідротермальної карбонізації вихідної сировини та схема установки для отримання ПВМ описані в [18].

Дифракційні криві вуглецевих матеріалів отримані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в Cu K α -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (002) монокристалу пірографіту, встановленого на дифрагрованому пучку. Дифрактограми вимірювали в режимі неперервного сканування детектора в діапазоні кутів дифракції $2\theta = 5 - 125^\circ$ (швидкість переміщення детектора – 1,75 об/хв., частота дискретизації вихідного сигналу – 1 c^{-1}).

Вимірювання спектрів малокутового розсіяння проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-K 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 $s = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$

($s = \frac{4p}{l} \sin q$ – 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 проводилась 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.

II. Результати та обговорення

Як видно з рис. 2, дифрактограми зразків, отриманих при різних режимах термообробки, суттєво відрізняються (присутність гострих піків при $2\theta \approx 44,5^\circ$ та $2\theta \approx 51,9^\circ$ зумовлена дифракцією від матеріалу тримача зразка). Рентгенівські дифрактограми є характерними для сильно розорієнтованих вуглеців.

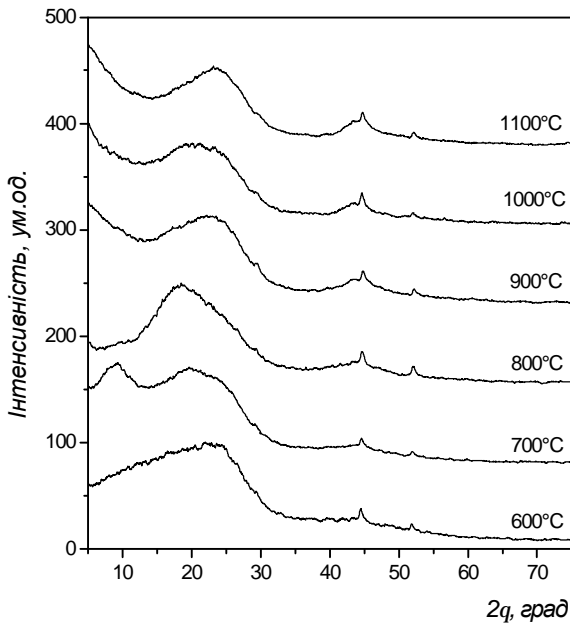


Рис. 2. Дифракційні криві ПВМ, отриманих при різних температурах карбонізації.

У зразку, отриманому при 600°C , в інтервалі кутів розсіяння $2\theta \approx 5 - 35^\circ$ спостерігається широкий асиметричний максимум. Даний максимум можна розглядати як суперпозицію максимумів розсіяння від декількох аморфних фаз з різним хімічним складом.

Термообробка вихідної сировини при 700°C призводить до зміни дифракційної картини отриманого ПВМ. В околі $2\theta \approx 9^\circ$ спостерігається поява інтенсивного дифузного максимуму від аморфної фази, що вказує на наявність хімічних перетворень в зразку. Найбільш ймовірно, це пов'язано, згідно схеми на рис. 1, із завершенням процесів циклізації та ароматизації та початком поліконденсації ароматичних молекул.

У той же час, на дифрактограмі зразка, отриманого при 800°C , вказаний максимум повністю відсутній, що свідчить про розпад залишкових аморфних фаз. Основний максимум має асиметричну форму, що проявляється в існуванні напливу зі

сторони більших кутів розсіяння. Можна припустити, що даному зразку властивий мікронеоднорідний ближній порядок, що проявляється у формуванні незначної кількості графітоподібних кластерів розміром $20-30 \text{ \AA}$, розподілених в менш упорядкованій вуглецевій фазі. На формування нанокристалічних кластерів графіту при збільшенні температури карбонізації, що призводить до зростання ступеня графітизації вуглецевого матеріалу, вказувалося в роботах [9, 19]. На дифрактограмах досліджуваних в даних роботах матеріалах в області кутів $20-26^\circ$ спостерігався відносно широкий пік, присутність якого автори приписують наявності в зразках невеликих за розмірами доменів, які володіють когерентним і паралельним упорядкуванням графенових шарів. При зростанні температури карбонізації даний пік зсувається в сторону більших кутів дифракції, що вказує на зменшення міжплощинної відстані за рахунок появи графітоподібних доменів. На зростання ступеня графітизації ПВМ при збільшенні в ньому кластерів графіту вказувалося нами в роботі [20], де досліджувався вплив температури карбонізації на його питому електропровідність методами імпедансної спектроскопії та мікрокомбінаційного розсіювання світла.

Дифракційні криві зразків, отриманих при температурах $900 - 1100^\circ\text{C}$ (область завершення процесу поліконденсації та початку формування вуглецевих шарів чи першої карбонізації), мають подібний вигляд, однак суттєво відрізняються від попередніх. У даному випадку спостерігається суттєве збільшення інтенсивності в інтервалі найменших кутів розсіяння ($2\theta \approx 5 - 12^\circ$). Така поведінка дифракційних кривих зумовлена появою інтенсивного малокутового розсіяння, причиною якого є формування мікропористої структури матеріалу. Таким чином, можна стверджувати, що розвинута пориста будова даних матеріалів формується під час термообробки вихідної сировини при підвищених температурах.

Оскільки отриманий ПВМ характеризується сильно розвпорядкованою мікроструктурою, то більш детальну інформацію про його пористу структуру можна отримати з використанням даних малокутового розсіяння рентгенівських променів. На рис. 3 показані криві інтенсивності розсіяння $I(s)$ досліджуваних зразків після введення колімаційної поправки на висоту приймальної щілини детектора (переходу від щілинної до точкової колімації). Отримані спектри мають форму кривих, що монотонно спадають у всьому кутовому інтервалі вимірювання. Така поведінка свідчить про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей (пор) і відповідно відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні. Екстраполяція кривих інтенсивності до $s = 0$ проводилась з використанням закону Гіньє, згідно з яким в області найменших кутів розсіяння виконується залежність:

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

де R_g – радіус інерції розсіювальних частинок, $I(0)$ – інтенсивність розсіяння при $s=0$. Для оцінки параметрів R_g та $I(0)$ використовували програмний пакет GNOM (Інститут кристалографії РАН, Москва).

Згідно закону Порода для точкової колімаційної системи при $s \rightarrow \infty$ інтенсивність розсіяння пропорційна s^{-4} , тобто $\lim_{s \rightarrow \infty} \{s^4 I(s)\} = K_p$. Константа Порода K_p є пропорційною до повної площі поверхні пор. Для визначення K_p слід перебудувати криві інтенсивності розсіяння в координатах $s^4 I(s) = f(s^4)$, що представлено на рис. 4.

Як видно з рис. 4, в інтервалі значень хвильового вектора (s_0, s_{\max}) значення $s^4 I(s)$ залишається сталим (або осцилює навколо значення параметра K_p), що вказує на виконання закону Порода. Іншою важливою характеристикою є інтегральний інваріант Порода $Q = \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds$, який пропорційний до об'єму пор. Враховуючи, що згідно закону Порода, при $s > s_0$ інтенсивність розсіяння $I(s) = \frac{K_p}{s^4}$, інваріант Q можна обчислити за формулою:

$$Q = \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = \int_0^{s_0} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_0}.$$

Результати проведених обчислень наведені на рис. 5.

Як видно з рис. 5, з підвищенням температури карбонізації спостерігається збільшення як площі

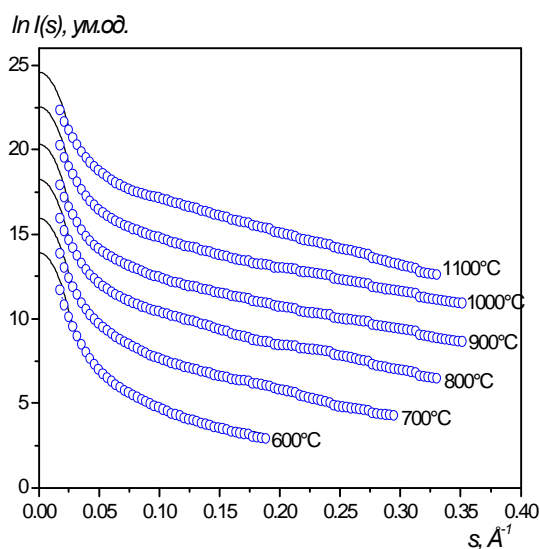


Рис. 3. Спектри малокутового розсіяння в координатах $\ln \{I(s)\} = f(s)$ (точки – експеримент, суцільна крива – розрахунок за допомогою програми GNOM; зміщення кривих по осі ординат +4 ум. од.).

поверхні, так і об'єму пор. Значення параметрів K_p та Q дозволяють визначити ефективний радіус мікропор:

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

На рис. 6, а представлено залежність радіуса мікропор від температури обробки. З підвищенням температури до 1000°C спостерігається зменшення розмірів пор. Деяке збільшення радіусу пор спостерігаємо при 1100°C, що призводить до зменшення повної площі поверхні (рис. 5, а). Для порівняння пористої структури матеріалів використовують значення питомої площі поверхні пор, як відношення площі поверхні до об'єму пор:

$$\frac{S}{V} = \frac{p K_p}{Q}.$$

Результати обчислень показали (рис. 6, б), що найбільші значення питомої площі досягаються термообробкою вихідної сировини при 900 - 1000°C. Подальше підвищення температури зумовлює збільшення розмірів пор і відповідно зменшення питомої поверхні.

Крім визначення параметрів пористої структури ПВМ, метод малокутового розсіяння дає можливість дослідити фрактальну будову пористих матеріалів [21]. Криві малокутового рентгенівського розсіяння для фрактальних матеріалів характеризуються наявністю двох і більше степеневих режимів зміни інтенсивності в залежності від величини хвильового вектора при представленні в подвійних логарифмічних координатах $\ln I(s) = f\{\ln(s)\}$. Така ситуація виникає, якщо масово-фрактальний агрегат складається з частинок, які мають шорстку

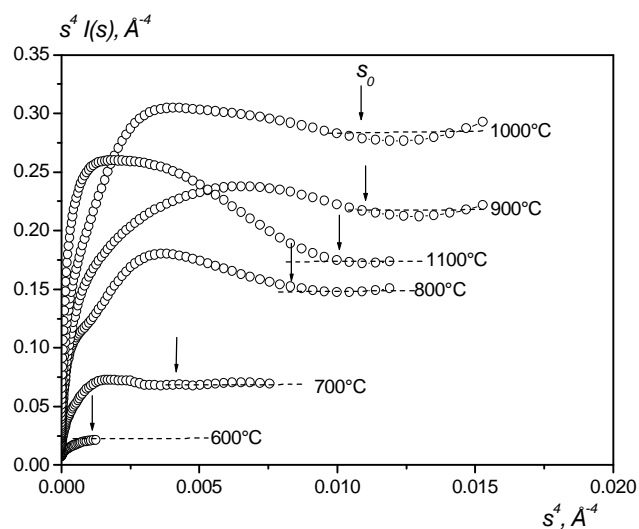


Рис. 4. Криві інтенсивності розсіяння в координатах $\ln \{s^4 I(s)\} = f(s^4)$.

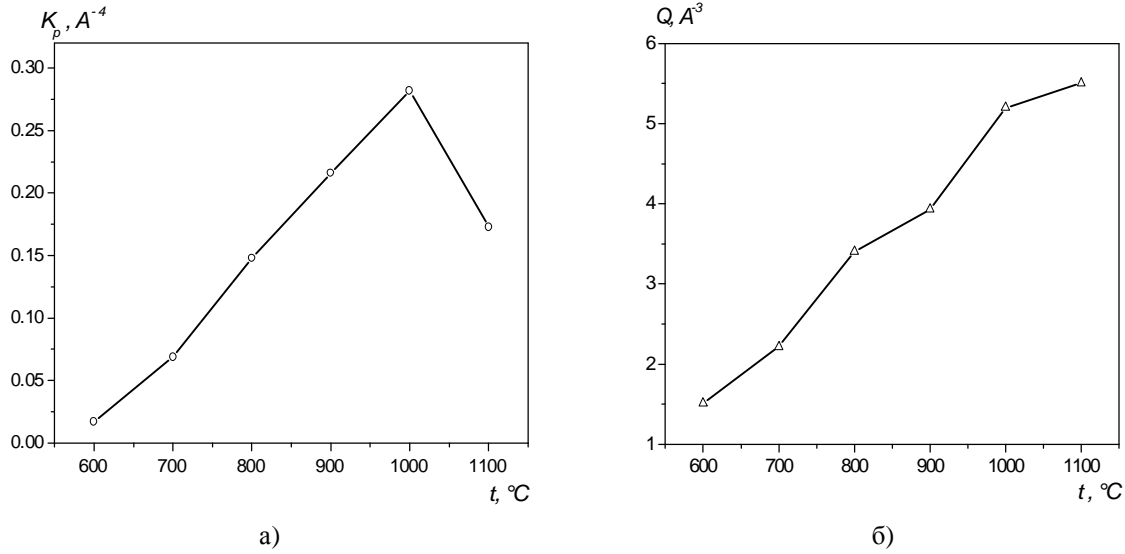


Рис. 5. Залежність параметрів Порода від температури карбонізації: а) константа Порода; б) інтегральний інваріант Порода.

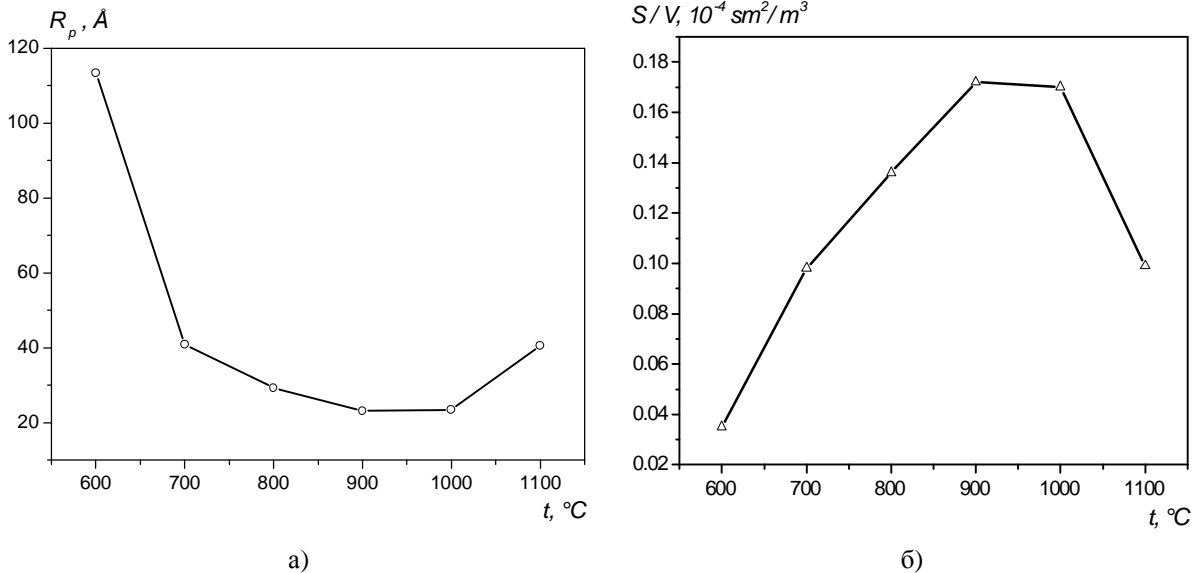


Рис. 6. Залежність радіусу мікропор (а) та їх питомої поверхні (б) від температури карбонізації.

поверхню, тобто складаються з поверхнево-фрактальних частинок. У даному випадку використовують метод глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій, розроблений Бьюкейджем [22]. За допомогою даного методу проводять ефективну діагностику наносистем різного типу шляхом моделювання розсіяння багаторівневими фрактальними структурами [23]. У результаті підгонки модельних кривих до експериментальних визначають структурні параметри матеріалу, такі як тип фрактальних агрегатів (масові або поверхневі), фрактальну розмірність, розміри агрегатів і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Для опису довільного числа взаємозв'язаних структурних рівнів використовують рівняння:

$$I(s) = \sum_{i=1}^k \{ G_i \exp(-s^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-s^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3) \times \left[\left[\operatorname{erf} \left(s R_{g_i} / \sqrt{6} \right) \right]^3 / s \right]^{n_i} \},$$

де G_i – коефіцієнт при співвідношенні Гінье для i -го рівня; B_i – коефіцієнт при члені Порода для степеневі залежності логарифма інтенсивності від логарифму хвильового вектора; n_i – експонента, яка визначає фрактальну розмірність агрегатів i -го рівня (для поверхневих фракталів $3 < n_i < 4$, для масових фракталів $1 < n_i < 3$); R_g – радіус обертання фрактального агрегату i -го рівня. Фрактальна розмірність масового (об'ємного) фракталу рівна $D_v = n_i$, а фрактальна розмірність поверхневого фракталу – $D_s = 6 - n_i$.

Як видно з рис. 7, де побудовані криві інтенсивності розсіяння в подвійних логарифмічних координатах $\ln I(s) = f\{\ln(s)\}$, для зразків, отриманих при температурах карбонізації 700 - 1100°C криві інтенсивності мають подібний вигляд.

Їх характерною особливістю є наявність трьох ділянок з різною залежністю інтенсивності від хвильового вектора. Можна вважати, що в інтервалі значень хвильового вектора (s_2, s_{\max}) спостерігається розсіяння поверхнею мікропор та

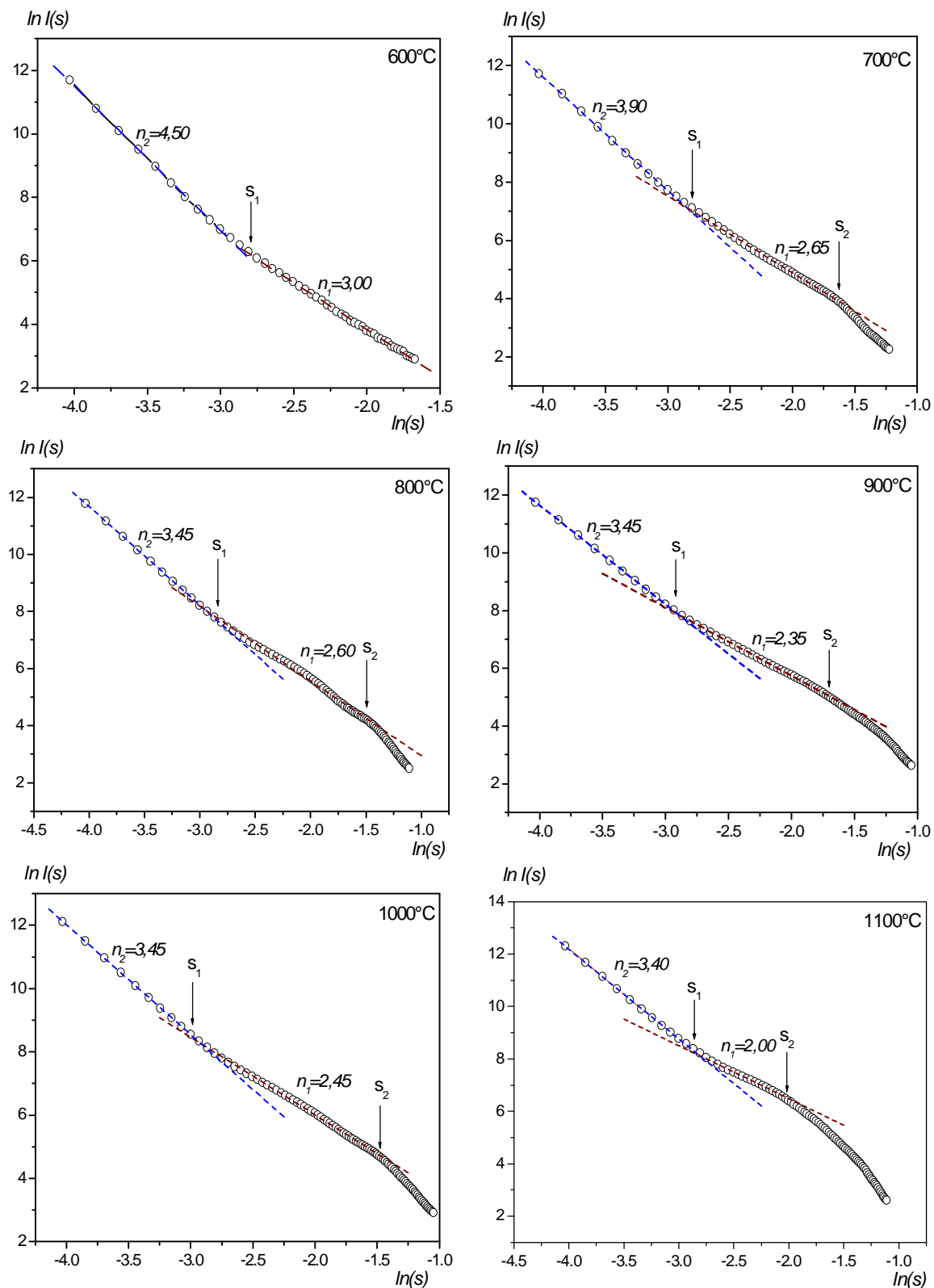


Рис. 7. Криві інтенсивності розсіяння рентгенівських променів, побудовані у подвійних логарифмічних координатах.

Таблиця 1

Параметри фрактальної структури ПВМ

Температура карбонізації, °С	$L_0, \text{Å}$	D_v	D_s	$R_g, \text{Å}$
600	100	–	–	126
700	31	2,65	2,10	124
800	30	2,60	2,55	126
900	34	2,35	2,55	127
1000	27	2,45	2,55	124
1100	48	2,00	2,60	125

нанокластерів вуглецю. У той же час, в інтервалі (s_1, s_2) залежності мають лінійний характер, причому їх нахил змінюється від $n_1 = 2,65$ до $n_1 = 2,00$ при зміні температури карбонізації від 700 до 1100°C. Оскільки нахил залежностей потрапляє в інтервал $1 < n_1 < 3$, то така поведінка кривих інтенсивності ($I(s) : s^{-n_1}$) вказує на формування масових (об'ємних) фрактальних агрегатів, сформованих з первинних вуглецевих нанокластерів. Їх фрактальна розмірність, як зазначалося вище, рівна $D_v = n_1$. Значення s_2 дозволяє оцінити розмір

нанокластерів за формулою $L_0 \approx \frac{2\rho}{s_2}$ (табл. 1). Слід

відзначити тенденцію до зменшення розмірності фрактальної структури зі збільшенням температури карбонізації, що задовільно корелює зі зміною пористого об'єму матеріалу (рис. 5,6).

Лінійний характер залежностей $I(s)$ спостерігається і в діапазоні хвильових векторів (s_{\min}, s_1) , однак їх нахил суттєво змінюється. Як видно з рис. 7, нахил змінюється в межах від $n_2 = 3,90$ (для $t = 700^\circ\text{C}$) до $n_2 = 3,40$ (для $t = 1100^\circ\text{C}$). Оскільки значення n_2 потрапляє в інтервал $3 < n_2 < 4$, то в даній кутовій області спостерігається розсіяння поверхнею фрактальних агрегатів. Даний результат вказує на формування поверхневих фрактальних структур, розмірність яких рівна $D_s = 6 - n_2$. Зразки, отримані в інтервалі температур карбонізації 800-1100°C, характеризується близькими значеннями розмірності фрактальної поверхні. У зразку, отриманому при 700°C, розмірність поверхні наближається до $D_s = 2$, що відповідає гладкій (нефрактальній) поверхні.

Для оцінки розмірів фрактальних кластерів проводили екстраполяцію кривих інтенсивності до $s = 0$ за допомогою програми GNOM (рис. 3). Встановлено, що радіус інерції кластерів R_g змінюється в межах 120 - 130 Å (табл. 1).

У зразку, отриманому при 600°C, поведінка кривої інтенсивності суттєво відрізняється від інших. Спостерігаються дві ділянки хвильових векторів (s_{\min}, s_1) та (s_1, s_{\max}) , нахил яких відповідно рівний $n_2 = 4,50$ та $n_1 = 3,00$. Значення $n = 3,00$ не

дозволяє зробити однозначний висновок про формування того чи іншого типу фрактальної структури. Така поведінка кривої інтенсивності може бути зумовлена полідисперсністю матеріалу (присутністю пор та частинок різних розмірів). В інтервалі (s_{\min}, s_1) нахил залежності збільшується до $n_2 = 4,50$. Оскільки значення n потрапляє в інтервал $4 < n_2 < 6$, отриманий результат може свідчити про наявність дифузної (розмиті) поверхні поділу фаз. Однією з можливих причин формування дифузної поверхні може бути спричинене існуванням мікронеоднорідностей різного хімічного складу.

Висновки

1. Отриманий методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини вуглецевий матеріал характеризується сильно розорієнтованою структурою. Зростання температури карбонізації зумовлює появу поряд з аморфною фазою графітоподібних кластерів розміром 2-3 нм та формування розвинутої пористої будови.
2. При збільшенні температури карбонізації до 1000°C ефективний радіус мікропор зменшується від 113 до 22 Å. В свою чергу, найбільші значення питомої поверхні матеріалу досягаються обробкою сировини при 900-1000°C. Подальше підвищення температури зумовлює збільшення розмірів пор і відповідно зменшення питомої поверхні.
3. Використана технологія дозволяє отримувати ПВМ з фрактальною будовою. При низьких температурах карбонізації (600°C) поведінка спектру малокутового розсіяння рентгенівських променів вказує на формування полідисперсного матеріалу, що містить значну кількість мікронеоднорідностей різного хімічного складу.
4. При зміні температури від 700 до 1100°C з'являються масові фрактали, фрактальна розмірність яких зменшується, що задовільно корелює зі зміною пористого об'єму матеріалу. Розмір нанокластерів при цьому лежить в діапазоні 27-48 Å. Радіус інерції фрактальних кластерів змінюється в межах 120-130 Å.

Мандзюк В.І – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки;

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

Нагірна Н.І. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Яремій І.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] М.Р. Тарасевич. *Электрохимия углеродных материалов*. – М.: Наука, 1984. – 253 с.
- [2] А.С. Фиалков. Углерод в химических источниках тока // *Электрохимия*, **36** (4), сс. 389-413 (2000).
- [3] В.З. Барсуков, Е.А. Ильин, М. Яскула. Новые активные материалы для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*, **2**(4), сс. 153-1164 (2002).
- [4] Z. Ogumi, M. Inaba. Carbon anodes / in *Advances in Lithium-Ion Batteries*, ed. by W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Kluwer Academic / Plenum Publishers, pp. 79-101 (2002).
- [5] M. Noel, V. Suryanarayanan. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes // *Journal of Power Sources*, **111** (2), pp. 193-209 (2002).
- [6] 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, pp. 263-328 (2002).
- [7] B.E. Conway. *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications* / B. E. Conway – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 698 p. (1999).
- [8] 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, pp. 37-76 (2002).
- [9] G.T.K. Fey, Y.D. Cho, C.L. Chen, K.P. Huang, Y.C. Lin, T.P. Kumar, S.H. Chan. Pyrolytic carbons from porogen-treated rice husk as lithium-insertion anode materials // *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, **2** (1), pp. 20-25 (2011).
- [10] S. Pikus, E. Kobylas. Small angle X-ray study of coated porous materials // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **208**, pp. 219-229 (2002).
- [11] M.H. Oliveira Jr., P.F. Barbieri, I.L. Torriani, F.C. Marques. SAXS analysis of graphitic amorphous carbon // *Thin Solid Films*, **516**, pp. 316-319 (2007)/
- [12] A.P. Radlinski, M. Mastalerz, A.L. Hinde, M. Hainbuchner, H. Rauch, M. Baron, J.S. Lin, L. Fan, P. Thiagarajan. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal // *International Journal of Coal Geology*, **59**, pp. 245-271 (2004).
- [13] М.А.Авдеев, Н.М.Балоговещенский, П.Н.Мартынов, В.П.Мельников, А.Г.Новиков, А.В.Пучков. Исследование микроструктуры активированных углей методом малоуглового рассеяния медленных нейтронов // *Физика твердого тела*, **52** (5), сс. 923-925 (2010).
- [14] С.Г. Богданов, Э.З. Валиев, А.Н. Пирогов. Фрактальная структура углеродных волокон // *Письма в ЖЭТФ*, **56** (5), сс. 254-256 (1992).
- [15] С. Грег. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
- [16] А.П. Карнаухов. *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов* / Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
- [17] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. *Adsorption by Powders & Porous Solids* / London, Academic Press, 1999.
- [18] В.І. Мандзюк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10** (3), сс. 647-659 (2009).
- [19] T. Liu, R. Luo, W. Qiao, S.-H. Yoon, I. Mochida. Microstructure of carbon derived from mangrove charcoal and its application in Li-ion batteries // *Electrochimica Acta*, **55**, pp. 1696-1700 (2010).
- [20] В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, В.В. Стрельчук, С.І. Будзуляк, І.М. Будзуляк, І.Ф. Миронюк, Б.І. Рачій. Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу // *Фізика і хімія твердого тіла*, **13** (1), – сс. 94-101 (2012).
- [21] Д. И. Свєргун *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* / Д. И. Свєргун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука, 1986. – 279 с.
- [22] G. Beaucage. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension // *Journal of Applied Crystallography*, **29** (2), pp. 134-140 (1996).

- [23] А. П. Шпак, В. В. Шилов, О. А. Шилова, Ю.А. Куницкий. *Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры* / – К.: Академперіодика, 2004. – 112 с.

V.I. Mandzyuk¹, Yu.O. Kulyk², N.I. Nagirna¹, I.P. Yaremiy¹

The Porous Carbon Materials Structure by X-ray Diffractometry and Small Angle X-ray Scattering Methods

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

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

The effect of carbonization temperature of vegetable raw material on the porous structure of the carbon material got from them is explored in the work. It is set, that carbon material is characterized by disordered structure, in which graphite-like clusters of 20-30 Å are formed at growth of carbonization temperature. The growth of carbonization temperature results in development of material porous structure also, that is reflected in the increase of both surface area and pore volume. It is shown, that carbonized material is characterized by the presence of mass and surface fractals, mass fractals are formed from primary carbon nanoclusters of 27-45 Å. The fractal dimension of mass fractals decreases at increase of temperature that satisfactorily correlates with the change of material porous volume.

Key words: porous carbon material, X-ray diffractometry, small angle X-ray scattering, fractal structure.