

В.І. Мандзюк¹, Н.І. Нагірна¹, В.В. Стрельчук², С.І. Будзуляк², І.М. Будзуляк¹,
І.Ф. Миронюк¹, Б.І. Рачій¹

Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, пр. Науки, 41, Київ, 03028, Україна

Методами імпедансної спектроскопії, мікро-комбінаційного розсіювання світла (КРС) та інфрачервоної (ІЧ)-спектроскопії досліджено вплив температури карбонізації рослинної сировини на електропровідність пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ), отриманого на її основі. Встановлено, що збільшення температури карбонізації зумовлює ріст питомої електропровідності ПВМ за рахунок збільшення як вмісту в ньому sp^2 -зв'язаного вуглецю, так і ступеня його графітизації.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, питома електропровідність, імпедансна спектроскопія, спектри мікро-КРС, ІЧ-спектроскопія.

Стаття постуила до редакції 23.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

До основних вимог, яким повинні задовольняти електродні матеріали при їх використанні в первинних і вторинних хімічних джерелах струму (ХДС), можна віднести наступні: високе значення напруги розімкнутого кола, енергоємності та потужності; довговічність; низька величина саморозряду; дешевизна; можливість роботи в широкому інтервалі температур; безпечність; нетоксичність; стійкість до впливів зовнішніх факторів [1, 2]. Не менш важливою вимогою є також високе значення електропровідності електродного матеріалу, що забезпечує підвід електронів через зовнішнє коло до реакційної зони активної речовини електроду. Струмопровідні добавки вводять в активну масу при низькій електричній провідності активної речовини, що характерно для позитивних електродів [3-6]. Тільки деякі оксиди, наприклад PbO_2 , володіють достатньо високою електронною провідністю. Так, питома електрична провідність $Ni(OH)_2$ приблизно дорівнює 10^{-6} См/м, тоді як $\beta-PbO_2$ – 8 См/м, а графіту – 300 См/м [7]. Для зменшення електричного опору активної маси використовують дрібнодисперсний графіт [7-10], сажу [7, 10], металічні порошки нікелю, срібла, міді.

Вищенаведеним вимогам задовольняють ПВМ, які активно використовуються як електродні матеріали для первинних і вторинних ХДС та суперконденсаторів [11-14]. При виготовленні електродів на їх основі з метою підвищення

провідності також використовують різні струмопровідні добавки. Основними чинниками, які впливають на електропровідні властивості ПВМ, є термічна обробка вихідної сировини, наявність на поверхні різних функціональних груп, хімічний склад та морфологія матеріалу і тиск, що прикладається для упакування частинок [15-17]. Таким чином, встановлення взаємозв'язку між електропровідністю ПВМ, отриманого із сировини рослинного походження (кісточка абрикоса), та температурою карбонізації сировини є завданням даної роботи.

І. Експеримент

Об'єктами дослідження були зразки ПВМ, отримані в інтервалі температур карбонізації $T = 873 \div 1373$ К (температура змінювалася через кожні 50 К). 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 вихідного вуглецевого матеріалу. Детально режими карбонізації та схема установки для його отримання описані в [18].

Із досліджуваного матеріалу формували у прес-формі таблетки при тиску 22 кН·см⁻². Для зйомки електропровідних характеристик ПВМ запропоновано конденсаторну систему, яка складається із двох блокуючих електродів, між якими знаходиться

досліджуваний зразок. Як матеріал для блокуючих електродів вибрано провідний графіт. Для забезпечення доброго контакту електрод/зразок було додатково проведено нанесення струмопровідної добавки на бічну поверхню зразка. За цих умов іонна провідність блокувалась і заряд переносився тільки електронами.

Імпедансні годографи $Z' = f(Z'')$, де Z' та Z'' дійсна та уявна частина 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 $s' = r'/M$, $s'' = r''/M$, $M = |Z^*|^2 (A/d)^2$ [19], а повна провідність за формулою $s^* = \sqrt{(s')^2 + (s'')^2}$.

Спектри мікро-КРС світла ПВМ збуджувалися випромінюванням Ag^+ / K^+ лазера із довжиною хвилі 488,0 нм і реєструвалися при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіювання з допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus VX41 (для фокусування випромінювання використовувався об'єктив $100\times$ з кількісною апертурою 0,09). При вимірюваннях спектрів мікро-КРС лазерне випромінювання фокусувалося у пляму діаметром менше 1 мкм, а потужність збуджуючого випромінювання змінювалася в межах $0,25 \div 25$ мВт. Точність визначення частотного положення фоновної лінії була не більшою за $0,15 \text{ см}^{-1}$.

Стан поверхні ПВМ досліджувався методом інфрачервоної (ІЧ)-спектроскопії. Спектри дослідних зразків записувалися в режимі пропускання на Фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet (метод FTIR). Для запису спектру наважку дослідного зразка ПВМ (4 мг) змішували з сухим KBr у співвідношенні 1:100 і гомогенізували у вібраційному млині 5 хвилин. Із приготовленої суміші формували пластинки розміром 8×20 мм і масою 20 мг.

II. Результати та обговорення

Як слідує із результатів досліджень, збільшення температури карбонізації ПВМ значною мірою змінює характер комплексного імпедансу системи (рис. 1), відображаючи тим самим можливі зміни механізму електропровідності вуглецевих матеріалів. Про це свідчать зменшення дійсного та уявного

опорів системи більш, ніж на $4 \div 6$ порядків, та загальний вид годографа системи. Характерною особливістю частотної поведінки опорів при зростанні температури є перехід значень уявного опору Z'' з від'ємної півплощини в додатну, що вказує на домінування індуктивної поведінки над ємнісною в діапазоні частот $f = 10^5 \div 400$ Гц. Значення дійсного опору Z' для ПВМ, отриманих при температурах вище 923 К, не залежить від частоти.

На основі вище наведених співвідношень, використовуючи значення Z' та Z'' , було розраховано значення дійсної, уявної та повної провідності ПВМ та їх залежності від частоти (рис. 2). Оскільки значення дійсної частини електричної провідності (рис. 2, а) приблизно на два порядки є більшим за значення уявної частини провідності (рис. 2, б), то вклад останньої у повну провідність (рис. 2, в) ПВМ є незначним. Як слідує з отриманих даних, значення s' , s'' та s^* не залежить від частоти в діапазоні частот $f = 10^{-2} \div 10^3$ Гц для всіх матеріалів. У діапазоні низьких частот ($f < 10^{-2}$ Гц) для ПВМ ($T > 1123$ К) має місце незначне зростання значень s' та, відповідно, s^* . Цікавою є поведінка провідності у діапазоні частот $10^3 \div 10^5$ Гц. Для ПВМ, карбонізованих при температурі нижче 1023 К, у вказаному частотному діапазоні спостерігається різке падіння провідності при зменшенні частоти, тоді як для температур вище 1023 К провідність при зменшенні частоти зростає.

Це зумовлено тим, що протягом карбонізації відбувається термічне розкладання вихідної сировини (піроліз), при якому відбувається виділення легких матеріалів. Подальше збільшення температури призводить до зародження графітових включень, які при нагріванні збільшуються та утворюють впорядковані графітові шари. Сорт вихідної сировини та умови обробки визначають розмір і кількість графітових шарів та відносну орієнтацію кристалітів. Розмір та орієнтація кристалітів є важливими, оскільки вони визначають текстуру матеріалу та механізми електричної провідності [20]. Можна вважати, що при температурі 1023 К спостерігається зміна механізму провідності ПВМ, зумовлена вище вказаними причинами.

Подання частотних залежностей провідності в напівлогарифмічних координатах дає можливість визначити значення питомої електропровідності матеріалу шляхом екстраполяції частотно незалежної ділянки кривої до її перетину з віссю s^* (при $f \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм) (рис. 3). Як видно з даної залежності, збільшення температури карбонізації призводить до суттєвого зростання значення електропровідності у порівнянні з початковими температурами ($T \leq 973$ К). Найбільш ймовірно, це зумовлено тим, що при нижчих температурах карбонізації має місце неповне вигорання органічної основи вихідної сировини та незавершене формування складного каркасу із конденсованих ароматичних шарів, утворених

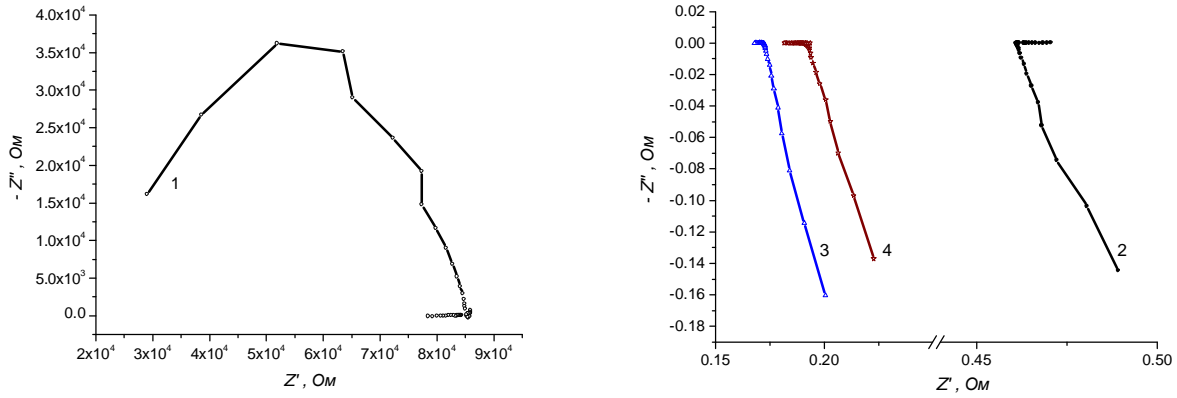


Рис. 1. Діаграми Найквіста ПВМ, отриманих при різних температурах карбонізації: 1 – 923 К; 2 – 1073 К; 3 – 1223 К; 4 – 1373 К.

атомами вуглецю. Як результат, повний опір сукупності частинок ПВМ, який залежить від електроопору кожної частинки і контактного опору між ними, залишається достатньо високим (значення провідності у даному діапазоні температур лежить в межах $0,31 \div 1250 \text{ мкОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). При підвищенні температури спостерігається збільшення питомої електропровідності ПВМ до величини $24,23 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($T = 1273 \text{ К}$), після чого має місце незначний спад:

при $T = 1373 \text{ К}$ значення питомої електропровідності становить $17,38 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Електричні властивості ПВМ безпосередньо пов'язані з їх електронною та атомною структурами. У більшості матеріалів, що використовуються для отримання ПВМ, міститься велика частина σ - і sp^3 -зв'язаного вуглецю. Питомий електроопір таких матеріалів перевищує $10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Відомо [15], що провідність ПВМ головним чином залежить від

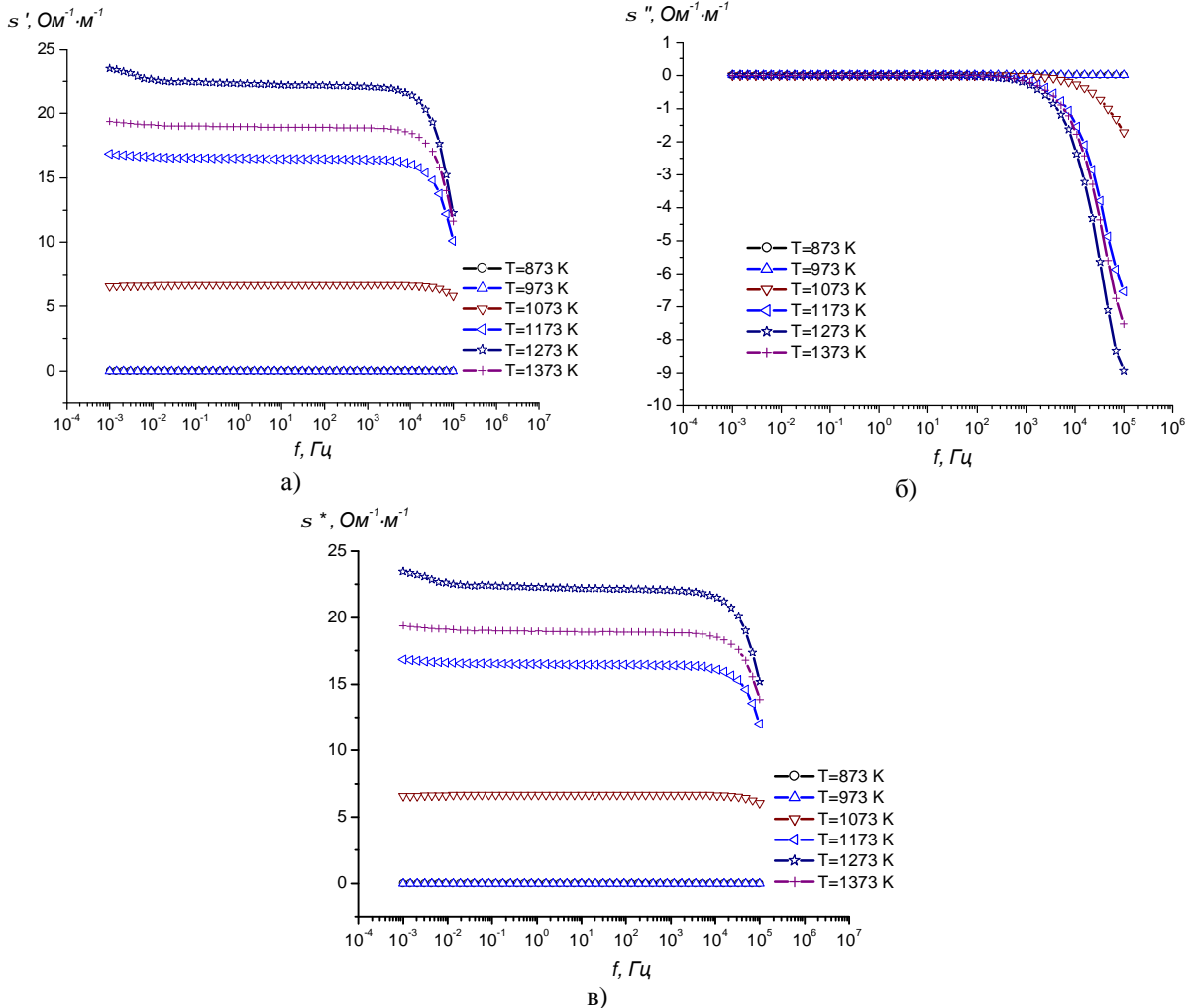


Рис. 2. Частотна залежність дійсної (а), уявної (б) та повної (в) провідностей ПВМ, отриманого при різних температурах карбонізації.

термічної обробки вихідної сировини, яка стрімко зростає при збільшенні температури до 1000 К, і

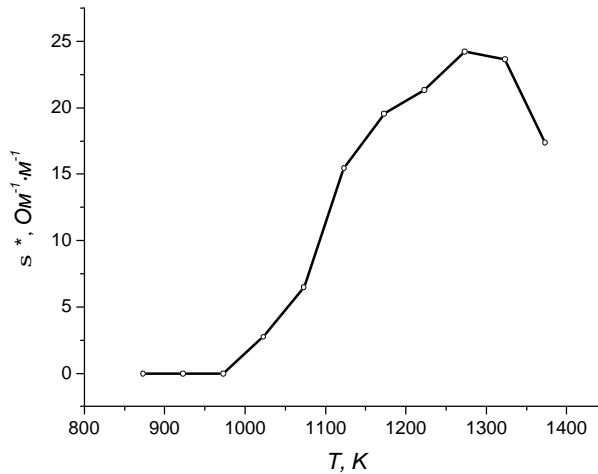


Рис. 3. Залежність повної електропровідності ПВМ від температури карбонізації.

дещо повільніше при подальшому збільшенні температури. Протягом карбонізації збільшується вміст sp^2 -зв'язаного вуглецю, що призводить до збільшення провідності початкового матеріалу; при розриві π -зв'язків електрони стають вільними носіями заряду [16].

Для встановлення причин зміни питомої електропровідності при зростанні температури були отримані та проаналізовані спектри мікро-КРС та ІЧ-спектри ПВМ.

Метод мікро-КРС є досить інформативним методом для дослідження ПВМ, оскільки коливні спектри матеріалу дуже чутливі до змін його структури та стану поверхні [21]. У спектрах КРС (рис. 4) досліджуваних зразків із розупорядкованою кристалічною структурою домінують відносно інтенсивні фонові G- і D- смуги, які, згідно [21], відповідають розташуванню атомів вуглецю з sp^2

типом хімічного зв'язку в області частот ~ 1500 - 1630 cm^{-1} і ~ 1355 - 1380 cm^{-1} , відповідно. G-смуга відповідає E_{2g} коливній моді і зумовлена відносним рухом sp^2 атомів вуглецю (C — C розтяг в напрямку поздовжньої осі симетрії площини графіту) для випадку їх колової і ланцюгової конфігурації (рис. 5, а). D-смуга відповідає A_{1g} коливній моді і пов'язана із “дишаючим” рухом атомів вуглецю із sp^2 гібридизацією в кільцях на крайових площинах і дефектах графенових шарів (рис. 5, б) [21]. Ця мода є забороненою для ідеального графіту ($I_D = 0$) і стає активною лише при наявності розупорядкування. Для D оптичної смуги характерною є дисперсна залежність від хвильового вектора (довжини хвилі збуджуючого лазерного випромінювання – енергії кванта збуджуючого фотона), в той час як для G смуги дисперсія відсутня. Інтенсивність D смуги безпосередньо залежить від наявності шестикратних ароматичних кілець, тоді як для D смуги не вимагається наявності шести вироджених кілець. Смугу D досить часто у літературі позначають як D1 [22, 23]. Наближення даних смуг з допомогою лоренціан дало можливість встановити температурну залежність положення максимуму w (cm^{-1}), інтенсивності I (площа під кривою) та повної ширини лінії на половині висоти Γ (cm^{-1}) (рис. 6). З рис. 6, а слідує, що положення максимуму G-смуги практично не залежить від температури, тоді як для D1-смуги спостерігається тенденція до зсуву в сторону менших значень w . Інтенсивність обох смуг (рис. 6, б) зазнає немонотонних змін при зростанні температури. При $T \leq 1123\text{ K}$ інтенсивність G-смуги є вищою за інтенсивність смуги D1, тоді як при $T > 1123\text{ K}$ інтенсивність D1-смуги стає більшою. Цікавою є поведінка параметра Γ : для обох смуг його значення зменшується при зростанні температури карбонізації. Цей факт, згідно [24-26], свідчить про зростання ступеня графітизації ПВМ, і як наслідок, збільшення його питомої електропровідності. Аналіз поведінки

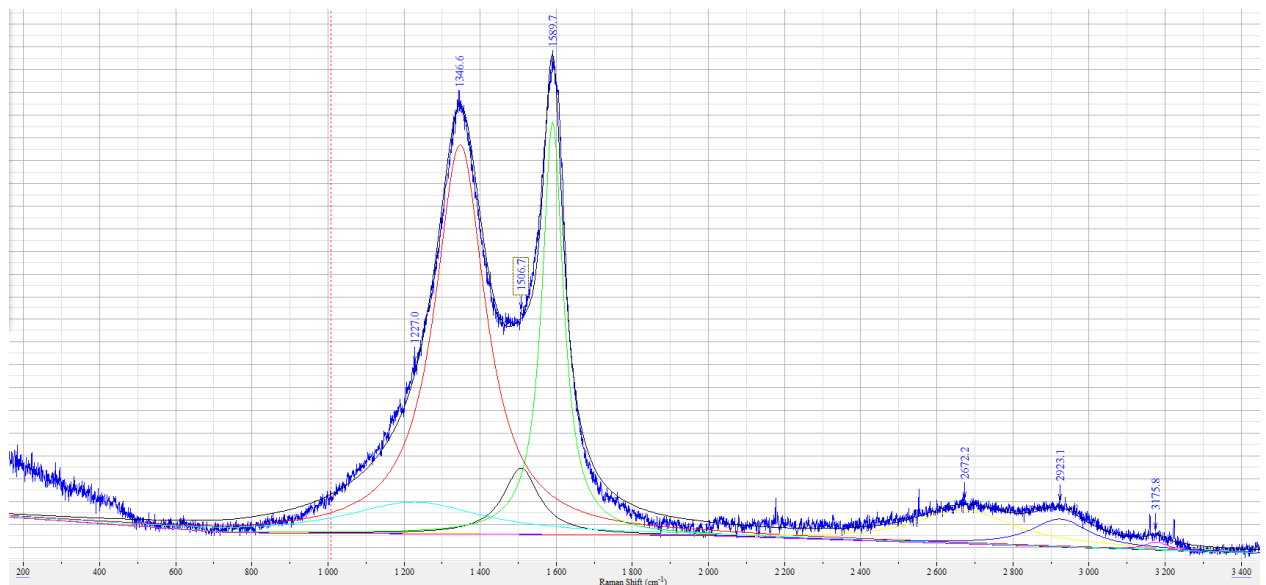


Рис. 4. Типовий спектр мікро-КРС ПВМ та результат його моделювання.

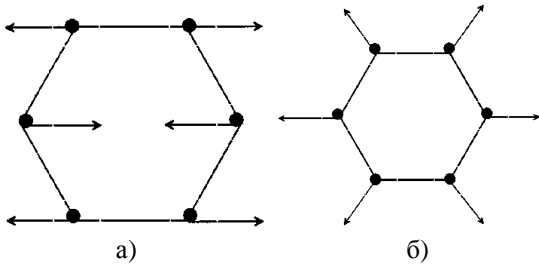


Рис. 5. Коливання атомів вуглецю для E_{2g} G (а) та A_{1g} D (б) мод [21].

відношення інтенсивності I_{D1} / I_G вказує на структурні та електронні зміни ПВМ, спричинені температурою. Як видно з рис. 6, г дане відношення із ростом температури також зазнає збільшення; виняток складають достатньо високі температури карбонізації ($T > 1273$ K), при яких воно зменшується. Результати ранніх робіт по дослідженню вуглець-вмісних матеріалів методом раманівської спектроскопії [24-27] вказують на взаємозв'язок між параметрами Γ та I_D / I_G – одночасне зменшення обох параметрів свідчить про

зростання ступеня графітизації вуглецевих матеріалів. Проте, в більш пізніх роботах, зокрема [22], встановлено, що такий зв'язок є неоднозначним, оскільки в попередніх роботах при розшифровці раманівських спектрів G смуга не відділялася від D2 і D3 смуг, а D смуга містила в собі як D1, так і D3 і D4 смуги.

Більш детальний аналіз спектрів мікро-КРС ПВМ дав можливість виділити у даних спектрах додаткові смуги. Зокрема, для зразків, карбонізованих при $T \leq 973$ K, виявлено, крім смуг G і D1, додаткову смугу D4, яка може бути пов'язана із наявністю у матеріалі розорієнтованих фрагментів матриці графіту (A_{1g} симетрія) [28], полієнів [24] чи іонних домішок [26], і яка лежить в околі 1200 cm^{-1} та характеризується, у порівнянні зі смугами G і D1, меншою інтенсивністю. Положення максимуму смуги D4 згідно даних моделювання для всіх матеріалів лежить в околі $1117 \div 1248 \text{ cm}^{-1}$ і його зміна від температури карбонізації є немонотонною. Інтенсивність даної смуги I_{D3} також зазнає немонотонних змін при зростанні температури карбонізації і лежить в межах $28 \div 136$ відн.од. Згідно [24] дану смугу можна приписати до sp^2 - sp^3 зв'язків або C – C і C = C розтягуючих коливань полієн-

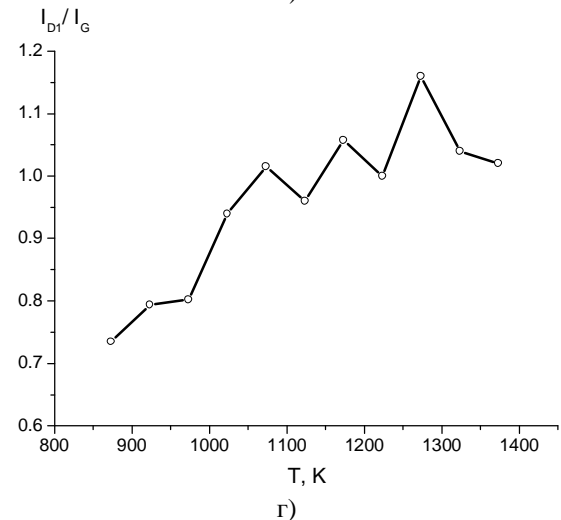
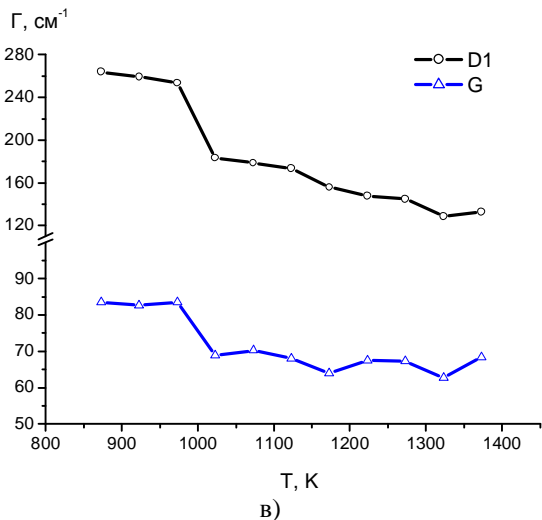
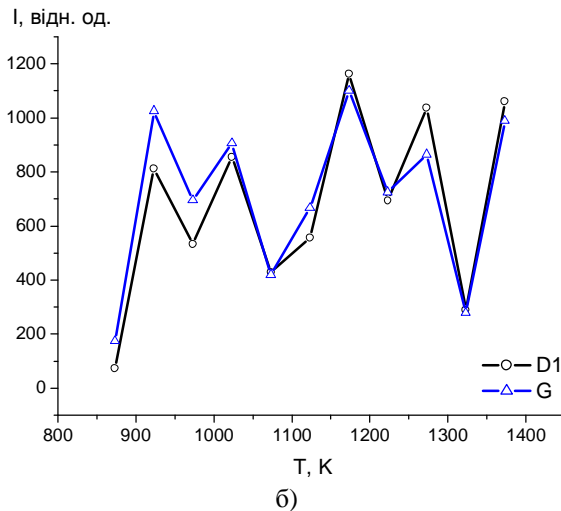
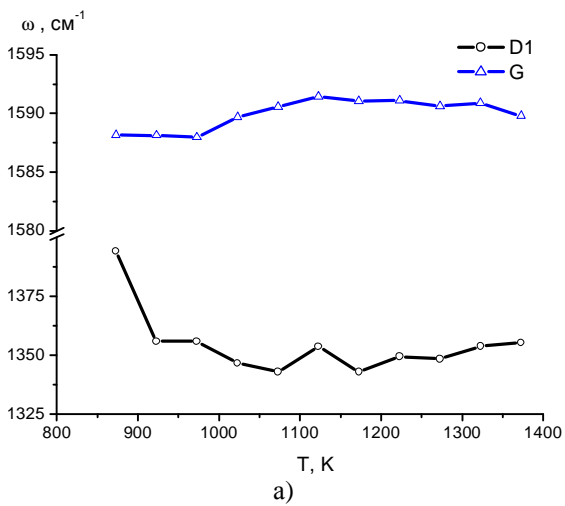


Рис. 6. Залежність положення максимуму w (а), інтенсивності I (б), повної ширини лінії на половині висоти Γ (в) та відношення I_{D1} / I_G від температури для смуг D1 та G.

подібних структур.

При зростанні температури карбонізації у спектрах мікро-КРС ПВМ з'являється додаткова смуга. Згідно [24, 26] вона позначається як D3 і приписується частці аморфного вуглецю в сажі, а саме органічним молекулам, фрагментам чи функціональним групам. Дана смуга характеризується більшою за інтенсивністю величиною порівняно із смугою D4, а її максимум лежить в околі хвильового числа 1500 см^{-1} . Така поведінка також підтверджується результатами моделювання спектрів ПВМ: положення максимуму смуги D3 лежить в околі $1506 \div 1527\text{ см}^{-1}$, а її інтенсивність $I_{D4} = 70 \div 392$ відн.од.

Крім зазначених вище смуг, у спектрах мікро-КРС ПВМ в інтервалі $2200 \div 3300\text{ см}^{-1}$ були виявлені інші смуги. Згідно [22], ці смуги є смугами другого порядку чи так званими першими обертонами головних смуг, насамперед D смуги. Зокрема, смугу із максимумом в околі $\sim 2670\text{ см}^{-1}$ можна приписати першому обертону смуги D1 ($2 \cdot D1$) [26, 29], а смугу,

яка характеризується максимумом при $\sim 2920\text{ см}^{-1}$, – комбінації G і D смуг, які характерні для порушеної структури графіту [26, 29]. Перший обертон для смуги D2 ($2 \cdot D2$) спостерігається при положенні її максимуму в околі 3180 см^{-1} [29].

Додаткову інформацію про причини зміни питомої електропровідності при збільшенні температури карбонізації дає метод ІЧ-спектроскопії, яким можна дослідити стан поверхні матеріалу на предмет наявності різного роду поверхневих функціональних груп. Зокрема, присутність на поверхні ПВМ кисню впливає на електроопір вуглецевих порошоків [16]. Кисневі функціонали, які переважно формуються на краях графітових фрагментів подібно до мікрочисталітів, збільшують бар'єр для переносу електронів з одного кристалічного елементу в інший [30, 31]. Тому обробка, яка збільшує вміст поверхневого кисню в ПВМ, наприклад його витримка у кисні при підвищених температурах або при тривалому помолі, також збільшує їх питомий електроопір. Як слідує з отриманих даних (рис. 7), зростання температури

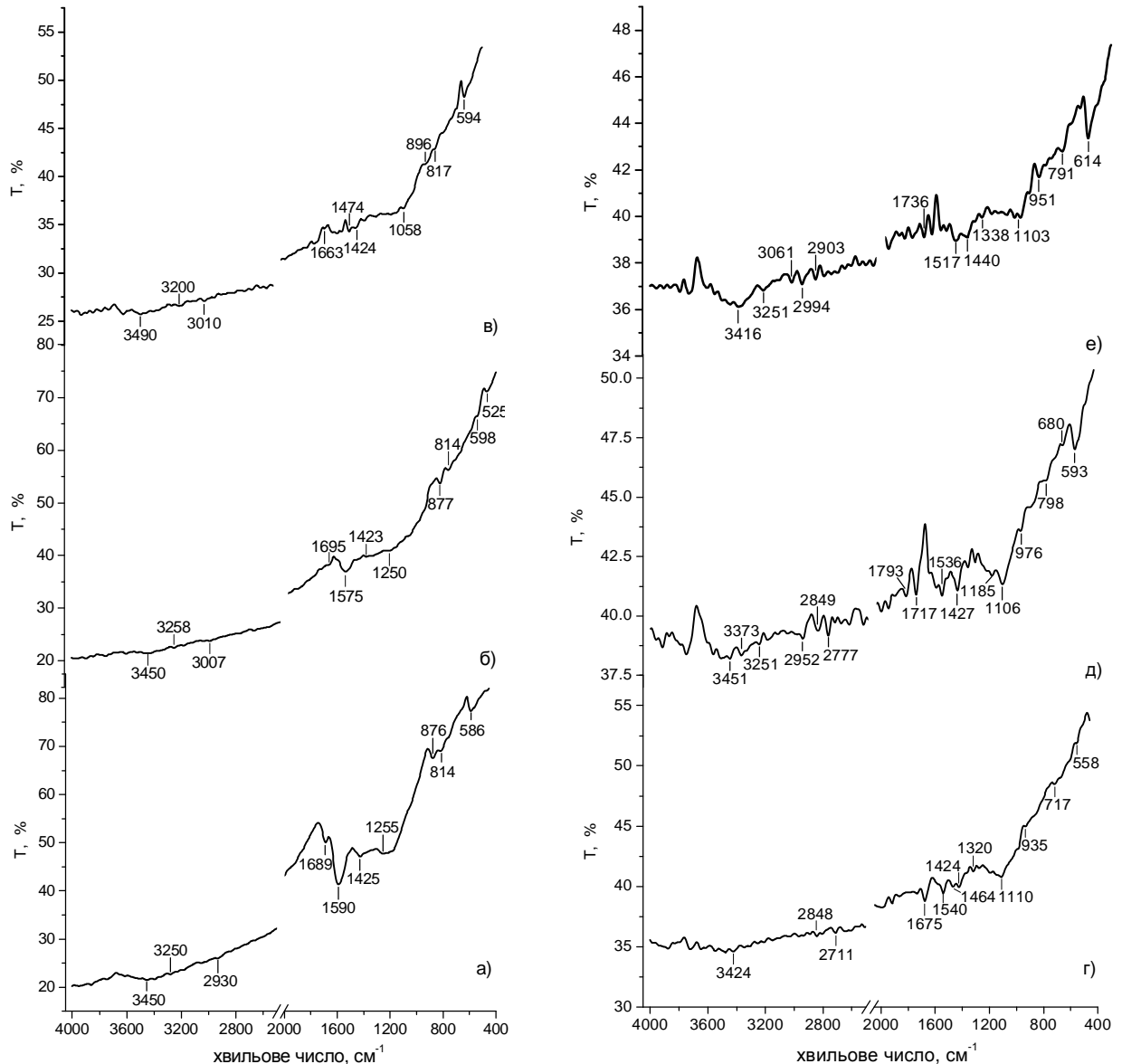


Рис. 7. ІЧ-спектри ПВМ, отриманого при різних температурах карбонізації:
а) $T = 873\text{ K}$; б) $T = 973\text{ K}$; в) $T = 1073\text{ K}$; г) $T = 1173\text{ K}$; д) $T = 1273\text{ K}$; е) $T = 1373\text{ K}$.

карбонізації призводить до появи нових, відсутніх при нижчих температурах, піків в ІЧ-спектрах ПВМ. Смуги пропускання, які лежать нижче 800 см^{-1} , можна приписати, згідно [32], бічним деформаційним коливанням С–Н груп, розташованих на краях ароматичних площин. Відносна інтенсивність цих смуг зокрема, як і решти смуг в усіх ІЧ-спектрах взагалі, при зростанні температури карбонізації зменшується. Малоінтенсивна смуга в околі 817 см^{-1} відповідає Si–С коливанням, яка при збільшенні температури зсувається в сторону менших частот ($\sim 795\text{ см}^{-1}$). За ці коливання також відповідає смуга в околі 1255 см^{-1} , яку виявлено у спектрах ПВМ, карбонізованого тільки при низьких температурах (рис. 7, а, б). У спектрах ПВМ, отриманих при нижчих температурах (рис. 7, а-в), спостерігається смуга при 876 см^{-1} , яка може відповідати коливанням групи $=\text{CH}_2$. Зростання температури призводить до появи при 1105 см^{-1} нових смуг, які відповідають асиметричним валентним коливанням С–О у С–ОН-групах; у цей діапазон попадають також С–О коливання в ефірних групах (С–О–С). Для всіх зразків, не залежно від температури карбонізації, при 1425 см^{-1} спостерігається смуга, яку можна приписати деформаційним коливанням С=О в СООН-групі. На рис. 7, а і б спостерігається при 1590 см^{-1} смуга, яка відповідає валентним коливанням С=С ароматичних кілець. При вищих температурах карбонізації (рис. 7, г-е) ці смуги пропадають, проте з'являються нові при 1517 см^{-1} , 1540 см^{-1} , 1675 см^{-1} , 1736 см^{-1} та 1793 см^{-1} , ідентифікувати які не вдалося.

В інтервалі високих частот ($> 2500\text{ см}^{-1}$) внаслідок вибраного методу зйомки (режим пропускання) всі присутні на цій ділянці спектру смуги характеризуються малою інтенсивністю; при зростанні температури спостерігається тенденція до зростання їх інтенсивності та розділення. Зауважимо тільки, що моди при 2850 см^{-1} та 2925 см^{-1} відповідають за симетричні та асиметричні валентні С–Н коливання у CH_2 -групах. Діапазон $3000\div 3800\text{ см}^{-1}$ характеризується валентними коливаннями О–Н спиртових і фенольних груп на поверхні ПВМ.

Висновки

1. Ріст температури карбонізації вихідної сировини в інтервалі $T = 873 \div 1373\text{ К}$ призводить до збільшення питомої електропровідності ПВМ більш ніж на 6 порядків. При $T = 1273\text{ К}$ її значення досягає максимуму і становить $24\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$.
2. У спектрах мікро-КРС ПВМ виявлені інтенсивні G- і D1-смуги, які відповідають E_{2g} і A_{1g} коливним модам атомів вуглецю з sp^2 типом хімічного зв'язку відповідно. Зменшення повної ширини цих смуг на половині висоти свідчить про збільшення ступеня графітизації ПВМ, і як наслідок, зростання його питомої електропровідності.
3. Додаткові D3- і D4-смуги свідчать про наявність аморфного вуглецю та розорієнтованих фрагментів матриці графіту у карбонізованому матеріалі.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОН України (М/130-2009).

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

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

Стрельчук В.В. – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник відділу оптики напівпровідників;

Будзуляк С.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання.

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

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри органічної і аналітичної хімії;

Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] А.Л. Львов. Химические источники тока // *Соросовский образовательный журнал*, **4**, сс. 45–49 (1998).
- [2] G.P. Bruse, A.R. Armstrong, L.R. Gitzendanner. New intercalation compounds for lithium batteries: layered LiMnO_2 // *Journal of Materials Chemistry*, **9**, pp.193–198 (1999).
- [3] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літєвих джерелах з катодом на основі пірогенного діоксиду кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (4), сс. 661–667 (2001).
- [4] Р.В. Ільницький, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський. Особливості процесу інтеркаляції літію в цеолітні структури // *Вісник Львівського університету. Серія фізична*, **36**, сс. 141–145 (2003).
- [5] Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак, Б.П. Бахматюк. Вплив технологічних режимів синтезу діоксиду титану на термодинаміку та кінетику електрохімічної інтеркаляції літію // *Металлофізика і новітні технології*, **26** (8), сс. 1081–1088 (2004).
- [6] В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, В.А. Тюртих, І.С. Березовська, В.В. Янишпольський. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5** (2), сс. 679–685 (2010).
- [7] В.Н. Варыпаев, М.А. Дасоян, В.А. Никольский. *Химические источники тока*. Высшая школа, М. 240 с. (1990).
- [8] *Прикладная электрохимия* / [Агладзе Р. И., Ваграмян Т. А., Гофман Н.Т. и др.]; под ред. А.П. Томилова. – [3-е изд.]. Химия, М. 520 с. (1984).

- [9] А.С. Фиалков. Углерод в химических источниках тока // *Электрохимия*, **36** (4), сс. 389-413 (2000).
- [10] 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).
- [11] 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).
- [12] 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).
- [13] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr. Carbon materials in lithium-ion batteries // in *Carbon Materials 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).
- [14] B.E. Conway. *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications* / B. E. Conway – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 698 p. (1999).
- [15] C. A. Leon y Leon, L. R. Radovic. Chemistry and physics of carbon // *New York: Marcel Dekker*, **24**, 213 p. (1994).
- [16] S. Biniak, A. Swiatkowski, M. Pakula, L. R. Radovic (Eds.). *Chemistry and physics of carbon*. // New York: Marcel Dekker, **27**, p. 125. (2001).
- [17] A. Espinola, P. M. Miguela, M. R. Salles, A. R. Pinto. Electrical properties of carbons – resistance of powder materials // *Carbon*, **24**(3), pp. 337–341 (1986).
- [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] M.H. Abdullah, A.N. Yusoff. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite // *Journal of Alloys and Compounds*, **233**, pp. 129-135 (1996).
- [20] H. Marsh. *Introduction to Carbon Science*. – Butterworth-Heinemann, 346 p. (1989).
- [21] A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Physical Review B*, **61**, pp. 14095-14107 (2000).
- [22] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information // *Carbon*, **43** (8), pp. 1731-1742 (2005).
- [23] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Physical Review Letters*, **97**, pp. 187401-1–187401-4 (2006).
- [24] B. Dippel, J. Heintzenberger. Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy // *Journal of Aerosol Science*, **30** (1), pp. 907-908 (1999).
- [25] T. Gruber, T. Waldeck-Zerda, M. Gerspacher. Raman studies of heat-treated carbon blacks // *Carbon*, **32** (7), pp. 1377-1382 (1994).
- [26] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon. Raman microprobe studies on carbon materials // *Carbon*, **32** (8), pp. 1523-1532 (1994).
- [27] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado. Raman spectroscopic characterisation of some commercially available carbon black materials // *Carbon*, **33**(11), pp. 1561-1565 (1995).
- [28] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus. Lattice-dynamical model for graphite // *Physical Review. B*, **26**, pp. 4514-4522 (1982).
- [29] Y. Wang, DC. Alsmeyer, RL. McCreery. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra // *Chemistry of Materials*, **2** (5), pp. 557-563 (1990).
- [30] K.H. Radeke, K.O. Backhaus, A. Swiatkowski. Electrical conductivity of activated carbons // *Carbon*, **29** (1), pp. 122-123 (1991).
- [31] M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, De A. Kanski. Surface characterisation of oxidized activated carbon cloth // *Carbon*, **35** (8), pp. 1047-1052 (1997).
- [32] R. Mahalakshmy, P. Indraneel, B. Viswanathan. Surface functionalities of nitric acid treated carbon – a density functional theory based vibrational analysis // *Indian Journal of Chemistry*, **48A**, pp. 352-356 (2009).

V.I. Mandzyuk¹, N.I. Nagirna¹, V.V. Strelchuk², S.I. Budzulyak², I.M. Budzulyak¹,
I.F. Myronyuk¹, B.I. Rachiy¹

Electrical and Optical Properties of Porous Carbon Material

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

²V.Y. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 41 pr. Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine

The effect of carbonization temperature of vegetable raw materials on conductivity of porous carbon material (PCM) obtained on its basis is explored by the methods of impedance spectroscopy, Raman scattering and infrared (IR)-spectroscopy. It is set, that increasing of carbonization temperature results in growth of specific conductivity of PCM due to increase of both maintenance in it sp²-bounded carbon, and degree of its graphitization.