

ЕЛЕКТРОДНИЙ КОМПОНЕНТ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ – ПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ З ОРГАНІЧНОЇ СИРОВИНИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

З.Д. Ковалюк¹, В.М. Боднаршек¹, І.П. Микитюк¹,
Н.С. Юрценюк², С.П. Юрценюк¹

¹Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук
Україна

²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
Україна

Надійшла до редакції 03.06.2011

В даній роботі проведено дослідження нанопористих вуглецевих матеріалів з органічної сировини рослинного походження, на придатність їх застосування в якості електродної компоненти в суперконденсаторах з водним розчином електроліту. Встановлено основні енергоємнісні характеристики таких матеріалів. Розроблено та досліджено параметри деяких типів суперконденсаторів на основі отриманих матеріалів.

Ключові слова: рослинна сировина, піролізний вуглець, суперконденсатор, електрод, ємність.

В данной работе проведено исследование нанопористых углеродных материалов полученных из органического сырья растительного происхождения, на пригодность их использования в качестве электродной компоненты в суперконденсаторах с водным раствором электролита. Определены основные энерго-емкостные характеристики этих материалов. Разработано и исследовано параметры некоторых типов суперконденсаторов на основе полученных материалов.

Ключевые слова: растительное сырье, пиролизный углерод, суперконденсатор, электрод, емкость

In this paper we present investigations of nanoporous carbon materials from organic raw materials of vegetable nature appropriate to be used as an electrode component in supercapacitors with an aqueous electrolyte. For such materials the principal energy – capacity characteristics are determined. Some types of supercapacitors based on the obtained materials are developed and their parameters are investigated.

Keywords: vegetable raw material, supercapacitor, electrode, capacity.

Суперконденсатори (СК) в порівнянні з традиційними первинними і вторинними джерелами струму та електролітичними конденсаторами є порівняно молодим типом джерел струму, які знаходяться на початку шляху свого широкого практичного втілення. Суттєва відмінність принципу роботи СК від традиційних систем, (накоплення заряду відбувається на подвійному електричному шарі [1]), дозволили виділити цей тип джерел струму в окремий клас.

Однак, базовий принцип, на якому заснована робота СК залишається тим самим, що й для традиційних систем: позитивний заряд збирається на одному електроді, а негативний – на іншому, який розташований поруч, але електрично відділений від першого ізолю-

ючим прошарком. Тобто, накопичення електричної енергії відбувається в статичній формі, як і в традиційних конденсаторних системах. Так само для СК ідентичними є три основні фактори, що визначають можливість, скільки саме енергії може накопичити СК: площа поверхні електродів, відстань між ними та електричні властивості ізолюючого прошарку між електродами. Весь шлях розвитку конденсаторобудування був пов'язаний з покращенням цих трьох факторів: збільшенням площі електродів, зменшенням відстані між ними та поліпшенням властивостей ізолюючого прошарку. СК не є виключенням з цього ряду. Тобто, ємність СК також описується класичною формулою для плоского конденсатора:

$$C \approx \epsilon S/d, \quad (1)$$

де C – ємність СК; ϵ – діелектрична проникність ізолюючого шару; S – площа електроду; d – відстань між електродами. Відмінність полягає в тому, що СК у випадку ідентичних електродів являє собою два послідовно з'єднані через опір електроліту конденсатори, так що загальна ємність СК описується як:

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2 \quad (2)$$

і якщо $C_1 = C_2$, то $C = C_1/2$ (3)

Згідно формули (1) збільшення питомої площі електродів приводить до збільшення питомої ємності. Тому велику увагу розробники СК приділяють матеріалам електродів [2 – 4]. Критерії, що визначають придатність того чи іншого матеріалу для використання в якості електродної компоненти в СК, це – велика питома внутрішня поверхня, висока електропровідність та індиферентність по відношенню до розчину електроліту. Цим критеріям найкраще відповідає пористий вуглецевий матеріал [5, 6] та вуглецеві нанотрубки [7 – 9]. Способів отримання пористих вуглецевих матеріалів є багато, тому що визначальним в цьому є не тільки різні технологічні процеси та їх режими, але й широка сировинна база. Однією з перспективних є органічна сировина рослинного походження. Завдяки різноманіттю, природній відтворюваності, доступності, дешевизні, екологічній чистоті сировині рослинного походження приділяється сьогодні значна увага з боку розробників СК [5, 8, 10 – 12].

В даній роботі проведено дослідження характеристик пористого вуглецевого матеріалу, отриманого нами з органічної сировини рослинного походження та параметрів СК в яких в якості електродного матеріалу використано цей матеріал, а в якості електроліту 30% водний розчин КОН. Основний принцип технології отримання вуглецевого матеріалу описано в роботі [13]. Діючі макети СК виготовляли в розбірній комірці з видимою поверхнею кожного електроду $2,7 \text{ см}^2$ та наважкою активного вуглецевого матеріалу по $0,02 \text{ г}$. Електроди виготовляли насипним методом безпосередньо в комірці з механічним розподілом по поверхні нікелевого струмовідводу до можливо допустимої рівно-

мірності. Сепаратор – два шари матеріалу “БАХИТ-48” (азбестовий папір для хімічних джерел струму товщиною $\approx 48 \text{ мкм}$). Дослідження характеристик СК на постійному струмі проводилось в процесі заряду/розряду на установці SERIES 2000 BATTERY TEST SYSTEM фірми “MACCOR” (США), а імпедансна спектроскопія проводилась з використанням амплітудно-частотного аналізатора 511255 HF FREQUENCY RESPONSE ANALYSER фірми “SOLARTRON ANALITICAL” в діапазоні частот від 10^{-2} Гц до 10^5 Гц.

Приймаючи до уваги, що СК це фактично два конденсатори з'єднані послідовно через опір електроліту, розрахунок питомої ємності матеріалу проводився за формулою:

$$C_{\text{нум}} = \frac{2C_g}{m_1}, \quad (4)$$

де $C_{\text{нум}}$ – питома ємність матеріалу; C_g – вимірювана ємність при розряді; m_1 – маса активного матеріалу одного електроду.

Визначення розрядної ємності C_g при розряді постійним струмом проводилось згідно методики фірми NESSCAP, тобто, по ділянці розрядної кривої від $0,8 U_{\text{max}}$ до $0,4 U_{\text{max}}$, де, U_{max} – максимальна робоча напруга до якої проводиться заряд СК. У випадку водного розчину лужного електроліту $U_{\text{max}} = 1 \text{ В}$.

На основі досліджуваних матеріалів, отриманих з органічної сировини рослинного походження, зібрано та протестовано основні енергоємнісні параметри СК призматичного типу з водним розчином електроліту та аналогічні СК гудзикого типу типорозміру 2325.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

На рис. 1 представлено типові графіки заряду/розряду макетних зразків СК з двома ідентичними електродами виготовленими з вуглецевого матеріалу, який отриманий з рослинної сировини – кукурудзяні рильця (corn stigmas). Заряд/розряд проводився в режимі постійного струму. Встановлено, що при даній циклограмі заряду/розряду при густині струму більше $\sim 0,4 - 0,6 \text{ мА/см}^2$ відбувається недозарядка СК. Це спостерігається по залежності скачка напруги (ΔU) при переході від режиму заряду до розряду. За величиною

ΔU проводився розрахунок внутрішнього опору СК (r_i) і у випадку неповного заряду значно зростає величина похибки визначення r_i . Тому для мінімізації таких похибок при визначенні характеристик електродного матеріалу, а також енергетичних параметрів СК необхідно проводити зарядку в два етапи: заряд постійним струмом з наступною дозарядкою постійною напругою. Час, який необхідний для дозарядки, визначається для кожного конкретного випадку по зменшенню густини зарядного струму до величини менше $\sim 0,3 - 0,4$ мА/см² геометричної поверхні електроду.

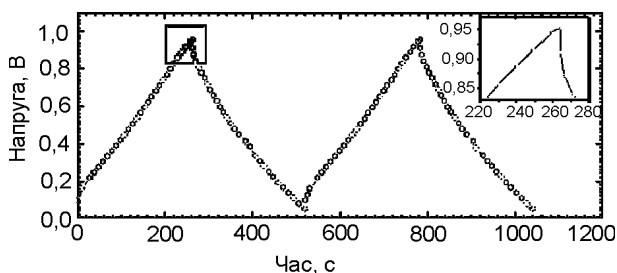


Рис. 1. Типова циклограма заряду-розряду СК в режимі постійного струму.

На рис. 2 представлено типову діаграму Найквіста для матеріалу отриманого з *corn stigmas* в діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц. Як видно з даної діаграми, макетний зразок зібраний на основі двох ідентичних електродів з вказаного вуглецевого матеріалу з використанням 6 М водного розчину КОН в якості електроліту являє собою конденсатор з малим значенням активного опору. На основі імпе-

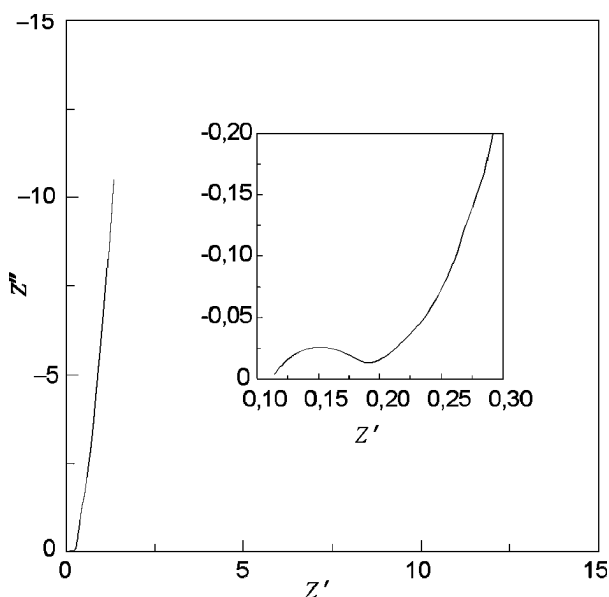


Рис. 2. Діаграма Найквіста для СК типорозміру "2325".

данної спектроскопії побудовано еквівалентну схему, що включає елементи, які характеризують фазову границю розділу електрод/електроліт. Елементи еквівалентних схем, що моделюють процеси на міжфазній границі, знаходили методом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу розрахованого для даної еквівалентної схеми, з допомогою комп'ютерної програми Zview-2.

В загальному вигляді вона представлена на рис. 3, де R_n – послідовний активний опір, що зумовлений в основному опором електроліту, а також опором елементів конструкції та, можливо, опором між окремими зернами електродного матеріалу; $R_{пар}$ опір, що зумовлений обмінними процесами на границі розділу електрод/електроліт; L – індуктивність, що залежить від конструктивних особливостей пристрою; $R_1, C_1, \dots, R_n, C_n$ – значення розподілених опорів та ємностей, обумовлені пористою структурою електродного матеріалу.

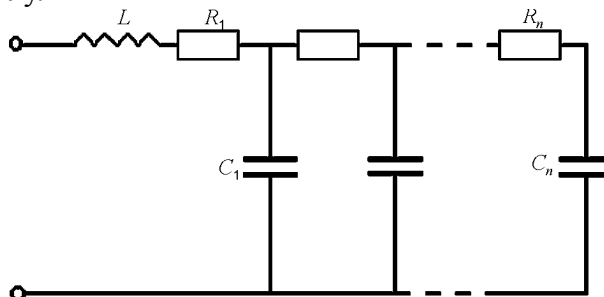


Рис. 3. Типова еквівалентна схема СК з двома ідентичними електродами, виготовленими з вуглецевого матеріалу, отриманого з органічної сировини рослинного походження.

На годографі (рис. 2) спостерігається, для досліджуваного матеріалу, три ділянки: високочастотна, середньочастотна та низькочастотна. Високочастотна має вигляд дуги наближеної до півкола і відповідає паралельній RC-ланці, яка моделює перенесення заряду через границю розділу електрод/електроліт. Цей опір в більшості випадків розглядають як послідовний еквівалентний опір (equivalent series resistance, ESR).

Середньочастотна ділянка має вигляд прямої нахиленої під кутом близьким до 45° до вісі абсцис і обумовлена розподілом опорів та ємностей в порах електродного матеріалу та дифузійними процесами (область Варбур-

га). Тому, на відміну від стандартного конденсатора, СК можна розглядати як конденсатор в якому до звичайного ERS додається ще один опір, який називають еквівалентним розподіленим опором (equivalent distributed resistance, EDR). Низькочастотна ділянка – пряма лінія з кутом нахилу близьким до 90° . Ця ділянка зумовлена ємністю подвійного електричного шару, тобто, визначається ступенем поляризованості електроду. Деякий зсув годографа вправо по вісі абсцис викликаний послідовним опором електроліту та струмовідвідних деталей конструкції макету. Як бачимо, даний годограф є типовим для ємкісної системи з пористими електродами.

Питома ємність електродного матеріалу визначена в режимі розряду постійним струмом складає 254 – 256 Ф/г, що в порівнянні з питомими ємностями 30-х матеріалів, що приведені в роботі [14], поступається лише матеріалу MAXSORB (PX-21), 322Ф/г.

На основі отриманого вуглецевого матеріалу було виготовлено СК призматичного типу з водним розчином електроліту (рис. 4).



Рис. 4. Зовнішній вигляд СК призматичного та гудзикового типів.

Електродами служили перфоровані нікеліні пластини (нікель НП-2) з напресованим на них електродним матеріалом. Розміри пластин (95×95) мм². Сумарна товщина електроду ~1 мм. Загальна кількість електродів 6. Сумарна видима поверхня ≈300 см². Сепаратор – БАХИТ-48 в два шари. Електроліт – 6М водний розчин КОН. Дослідження показали, що ємність такого СК на постійному

струмі складає 920 Ф при максимальній зарядній напрузі 1 В. Визначення ємності проводилось при розрядній густині струму $j_p \approx 0,01$ А/см² (по відношенню до площі видимої поверхні електродів), тобто при загальному струмі $I_p = 3$ А. На основі імпедансних досліджень побудовано еквівалентну схему СК та встановлено числові значення елементів даної схеми (рис. 5). Максимальний струм, отриманий при розряді на зовнішнє навантаження $R_H = 0,006$ Ом, складає 83 А.

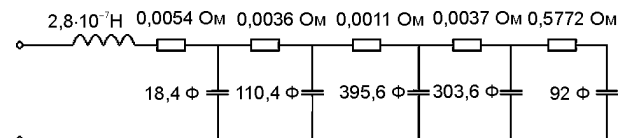


Рис. 5. Еквівалентна схема СК призматичного типу з числовими значеннями її елементів.

Елементи гудзикового типу типорозміру “2325” (рис. 4, внизу) з електродами ламельного типу з видимою поверхнею ≈2,8 см², товщиною 0,95 мм та наважкою активного вуглецевого матеріалу ≈0,17 г на один електрод, показали середню ємність 10,6 Ф при внутрішньому опорі $0,6 \div 0,7$ Ом, що відповідає питомому внутрішньому опорі $\approx 0,21 \div 0,25$ Ом·см² по відношенню до видимої поверхні електроду.

Таким чином, можна зробити висновок, що пористі вуглецеві матеріали, які синтезуються методом піролізу з органічної сировини рослинного походження при відповідному способі активації, можуть з високою ефективністю використовуватись як електродний матеріал СК з водним розчином електроліту. Попередні дослідження таких матеріалів вказують також на перспективність їх використання в СК з електролітами на основі органічних апротонних розчинників. На основі питомих енергоємнісних параметрів отриманого вуглецевого матеріалу, робиться допущення про наявність в ньому наноструктурних включень, обумовлених природною структурою вихідної рослинної сировини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Helmholtz H. Electrical double layer//Wied. Ann. Phys. – 1979. – Vol. 7. – P. 337-349
2. Deyang Q. Studies of activated carbons used in double layer supercapacitors//Journal of Power Sources.– 2002. – Vol. 109, No. 2. – P. 403-411.

3. Vol'fkovich Yu.M., Mozin V.M., Urisson N.A. Operation of Double-Layer Capacitors Based on Carbon Materials//Journal of Electrochemistry. – 1998. – Vol. 34, no. 8, – P. 740-746.
4. Kovalyuk Z.D., Yurtsenyuk S.P., Buharov V.A., Savchuk A.I. New electrode materials for supercapacitors//E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting (Nice, France). – 2006.
5. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья//Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им.Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII, № 3. – С. 89-94.
6. Бухаров В.А., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В., Юрценюк С.П. Углеродный материал из растительного сырья для электродов суперконденсаторов//Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т.8, № 2. – С. 111-114.
7. Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П., Боднаршек В.М., Юрценюк Н.С. Електродні матеріали суперконденсаторів з рослинної сировини//Матеріали XII Міжнародної конференції фізика і технологія тонких плівок і наносистем року (Івано-Франківськ, Україна). Тези МКФТТПН-ХІІ. – 2009. – Т. 2. – С.335-336.
8. Cunsheng Du, Ning Pan. Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition//Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 160. – P. 1487-1494.
9. Kovalyuk Z.D., Motsnyi F.V., Zinets O.S., Yurcenyuk S.P., Tamburri E., Orlanducci S., Gudlielmotti V., Terranova M.L., Toschi F., Rossi M. An innovative and viable route for the realization of ultra-thin supercapacitors electrodes assembled with carbon nanotubes//Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – Vol. 9. – P. 2124-2128.
10. Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen and Lin Xu. Obtaining carbon nanotubes from grass//Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16, № 8. – P. 1192.
11. Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Суперконденсаторы на основе нанокompозитов//Сб. актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ – 2005). – 2005. – С. 329-330.
12. Цветников А.К., Попович А.А., Курявый В.Г., Онищенко Д.В. Новые углеродные анодные материалы для литиевых циклируемых источников тока//Электронный научн. журн. “Исследовано в России”. – 2007. – С. 248. <http://zhurnal.apc.relarn/articles/2007/025.pdf>
13. Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П., Боднаршек В.М., Нетяга В.В., Юрценюк Н.С. Электродный материал суперконденсаторов из пиролизного углерода, полученного из органического сырья растительного происхождения //Электрохимическая энергетика. – 2010. – Т. 10, № 4. – С. 208-213.
14. Centeno T.A., Stoeckli F. The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons// Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 52. – P. 560-566.

LITERATURA

1. Helmholtz H. Electrical double layer//Wied. Ann. Phys. – 1979. – Vol. 7. – P. 337-349
2. Deyang Q. Studies of activated carbons used in double layer supercapacitors//Journal of Power Sources.– 2002. – Vol. 109, No. 2. – P. 403-411.
3. Vol'fkovich Yu.M., Mozin V.M., Urisson N.A. Operation of Double-Layer Capacitors Based on Carbon Materials//Journal of Electrochemistry. – 1998. – Vol. 34, no. 8, – P. 740-746.
4. Kovalyuk Z.D., Yurtsenyuk S.P., Buharov V.A., Savchuk A.I. New electrode materials for supercapacitors//E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting (Nice, France). – 2006.
5. Baklanova O.N., Plaksin G.V., Drozdov V.A. Mikroporistyie uglerodnyye sorbenty na osnove rastitel'nogo syrya//Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im.D.I. Mendeleeva). – 2004. – Т. XLVIII, № 3. – S. 89-94.
6. Bukharov V.A., Kovalyuk Z.D., Netyaga V.V., Yurtsenyuk S.P. Uglerodnyy material iz rastitel'nogo syrya dlya elektrodov superkondensatorov//Elektrokhimicheskaya energetika.– 2008. – Т.8, № 2. – S. 111-114.
7. Kovalyuk Z.D., Yurtsenyuk S.P., Bodnarshek V.M., Yurtsenyuk N.S. Yelektrodni materialy superkondensatoriv z roslinnoi sirovini//Materialy KhII Mizhnarodnoi konferentsii fizika i tekhnologiya tonkikh plivok i nanosistem roku (Ivano-Frankivsk, Ukraïna). Te-zi MKFTTPN-ХІІ. – 2009. – Т. 2. – S. 335-336.
8. Cunsheng Du, Ning Pan. Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition//Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 160. – P. 1487-1494.
9. Kovalyuk Z.D., Motsnyi F.V., Zinets O.S., Yurcenyuk S.P., Tamburri E., Orlanducci S., Gudlielmotti V., Terranova M.L., Toschi F., Rossi M. An innovative and viable route for the realization of ultra-thin supercapacitors electrodes assembled with carbon nanotubes//Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – Vol. 9. – P. 2124-2128.

10. Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen and Lin Xu. Obtaining carbon nanotubes from grass//Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16, № 8. – P. 1192.
11. Kovalyuk Z.D., Yurtsenyuk S.P. Superkondensatory na osnove nanokompozitov//Sb. aktualne problemy fiziki tverdogo tela (FTT – 2005). – 2005. – S. 329-330.
12. Tsvetnikov A.K., Popovich A.A., Kuryavyy V.G., Onishchenko D.V. Novyye uglernyye anodnyye materialy dlya litiyevykh tsikliruyemykh istochnikov toka//Elektronnyy nauchn. zhurn. "Issledovano v Rossii". – 2007. – S. 248. <http://zhurnal.apc.relarn/articles/2007/025.pdf>
13. Kovalyuk Z.D., Yurtsenyuk S.P., Bodnarshek V.M., Netyaga V.V., Yurtsenyuk N.S. Elektroodnyy material superkondensatorov iz piroliznogo ugleroda, poludennogo iz organicheskogo syrya rastitelnogo proiskhozhdeniya//Elektrokhimicheskaya energetika. – 2010. – T. 10, № 4. – S. 208-213.
14. Centeno T.A., Stoeckli F. The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons// Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 52. – P. 560-566.