

Композиция «нанопористый углерод – термически расширенный графит» как эффективный электродный материал для суперконденсаторов

Б. И. Рачий^а, И. М. Будзуляк^а, Е. А. Иваненко^б, С. Л. Рево^б

^аПрикарпатский национальный университет имени Василя Стефаника,
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, 76025, Украина

^бКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, г. Киев, 01601, ГСП, Украина, e-mail: revo@univ.kiev.ua

Представлены результаты исследований структуры и свойств наноконпозиционного материала (НКМ), компонентами которого являются нанопористый углерод (НПУ) и термически расширенный графит (ТРГ). НКМ предназначен для использования в качестве электродного материала для суперконденсаторов (СК) с двойным электрическим слоем. НПУ получали из сырья растительного происхождения методом гидротермальной карбонизации, ТРГ – из окисленного природного графита путем термического расширения. Для исследований микроструктуры образцов использовали электронный микроскоп JSM-6490LV, JEOL Ltd (Япония), для анализа пористой структуры изучили изотермы адсорбции/десорбции азота на приборе Quantachrome Autosorb, для определения площади удельной поверхности электродов применили метод многоточечного BET (Brunauer-Emmett-Teller). Электрохимические свойства анализировали методами гальваностатического циклирования и электрохимической импедансной спектроскопии с помощью измерительного комплекса AUTOLAB PGSTAT12 фирмы “ЕСО СНЕМЕ” (Нидерланды). Показано, что использование ТРГ в данном НКМ уменьшает внутреннее сопротивление суперконденсаторов. За счет этого их удельная электрическая емкость увеличивается. По результатам электрохимических исследований установлено, что емкость изготовленных на базе указанных НКМ СК составляет 155–160 Ф/г. Предложена эквивалентная электрическая схема, позволяющая моделировать спектры импеданса в диапазоне частот 10^{-3} – 10^5 Гц. Представлена физическая интерпретация каждого элемента электрической схемы.

Ключевые слова: наноконпозиционные материалы, нанопористый углерод, термически расширенный графит, суперконденсатор, удельная емкость.

УДК 538.971

ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных направлений в сфере разработок аккумулирующих источников электроэнергии является создание высокоэффективных электрохимических конденсаторов или суперконденсаторов, использующих процессы заряда/разряда двойного электрического слоя (ДЭС) на поляризованных электродах с большой удельной поверхностью. Механизм заряда/разряда ДЭС обратим и воспроизводит до сотни тысяч циклов, каждый из которых может происходить за доли секунды [1, 2]. Большая удельная мощность СК, длительный срок службы, экологически чистые технологии производства, простота адаптации и легкость использования в технике расширяют сферы их применения. В электро- и гибридных автомобилях СК применяют в качестве дополнения к существующим аккумуляторам, что обусловлено их способностью принимать на себя большие пиковые нагрузки. Кроме того, эти конденсаторы используются для запуска дизелей и других двигателей внутреннего сгорания, в системах рекуперации энергии электроподъемников, в городском электротранспорте и т.п. Они являются стратегическим продуктом для улучшения эффективности потребления электрической энергии [3].

Величина удельной электрической емкости конденсаторных систем зависит от типа электролита, вида и структурных характеристик материала электрода. Выбор электролита влияет на внутреннее сопротивление СК и рабочее напряжение, которое не должно превышать величину потенциала разложения растворителя [4].

При построении СК с ДЭС особое внимание исследователи уделяют нанопористому углероду (НПУ). Такой углерод обладает развитой пористой поверхностью, достаточно большим потенциальным интервалом химической инертности. Он экологически чистый и имеет относительно дешевую технологию получения [5]. Электроды, изготовленные из НКМ, разделенные сепаратором и погруженные в электролит, являются основной составляющей СК. Они работают на заряд ДЭС на границе раздела НПУ || электролит. Соответствующий электрохимический процесс в таких конденсаторах можно представить как

При построении СК с ДЭС особое внимание исследователи уделяют нанопористому углероду (НПУ). Такой углерод обладает развитой пористой поверхностью, достаточно большим потенциальным интервалом химической инертности. Он экологически чистый и имеет относительно дешевую технологию получения [5]. Электроды, изготовленные из НКМ, разделенные сепаратором и погруженные в электролит, являются основной составляющей СК. Они работают на заряд ДЭС на границе раздела НПУ || электролит. Соответствующий электрохимический процесс в таких конденсаторах можно представить как



где E_s – поверхность пористой структуры композиционного материала, K^+ и A^- – катионы и анионы электролита, \parallel – ДЭС, в котором аккумулируется заряд по механизму физической адсорбции.

Максимальная плотность тока и удельная мощность СК ограничены его внутренним электрическим сопротивлением (R), которое состоит из сопротивлений электролита и материала электрода, то есть из электросопротивления НКМ, включающего в себя электросопротивление НПУ и ТРГ. Ионное сопротивление системы электрод/электролит зависит от ионной проводимости электролита, пористости электрода, вида и структуры материала сепаратора, толщины электрода и сепаратора [7]. Электрическое сопротивление электрода определяется главным образом его составом, а также включает массовое и контактное сопротивление между частичками. Туда же входит сопротивление контакта между тоководом и электродом. Контактное сопротивление между углеродными частичками зависит от их размеров, морфологии, вида и степени легирования [8]. Для его уменьшения легирование частиц углерода осуществляют, как правило, металлами [9], проводят дополнительные химические обработки [10] или используют токопроводящие материалы [11]. В нашем случае для решения данной проблемы был использован НКМ, состоящий из смесей порошков НПУ и ТРГ. Схему такого композиционного материала (КМ) НПУ–ТРГ можно представить как смесь шариков ТРГ и НПУ. При этом диаметр шариков ТРГ практически в три раза будет превышать диаметр шариков НПУ.

Использование ТРГ [12] в роли токопроводящей добавки обеспечивает увеличение концентрации свободных носителей заряда. Однако нужно найти оптимальный размер частиц ТРГ, существенно не влияющий на площадь удельной поверхности электродного материала и позволяющий оптимизировать электросопротивление НКМ.

Цель работы – установить влияние дисперсности частиц ТРГ на емкостные характеристики НКМ в 30% водном растворе КОН.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований использовали НКМ из НПУ+ТРГ. НПУ получали из абрикосовых косточек методом их гидротермальной карбонизации при давлении водяного пара $(12\text{--}15) \cdot 10^5$ Па. Полученный НПУ механически измельчали и химически отмывали от минеральных добавок и золы в концентрированной соляной кислоте, промывали в дистиллированной воде до нейтрального pH, затем отмывали в 30% азотной кислоте и промывали в дистиллированной воде

до нейтрального pH. Подготовленный таким образом активированный углерод высушивали и проводили его термическую активацию в потоке воздуха при температуре (673 ± 3) К на протяжении 4 часов для раскрытия внутренней пористости и образования новых пор [13]. ТРГ получали путем термического расширения окисленного графита. Для установления влияния дисперсности ТРГ на электрохимические свойства СК его диспергировали в механической мельнице. В результате были выделены шесть образцов НКМ с разным размером поперечного сечения частиц ТРГ ($d_{\text{ТРГ}}$) (табл. 1).

Образцы композиций получали тщательным перемешиванием порошков НПУ и ТРГ.

Микроструктуру НПУ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV производства компании JEOL Ltd (Япония). Ускоряющее напряжение составляло 15 и 30 кВ, ток пучка 7 нА.

Характеристики пористой структуры (площадь поверхности и общий объем пор) КМ определяли по изотермам адсорбции/десорбции азота при температуре его кипения (77 К) на приборе Quantachrome Autosorb. Перед измерениями образцы дегазировали при 180°C на протяжении 18 часов. Площадь удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) определяли методом многоточечного ВЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) в области изотермы, ограниченной диапазоном относительного давления $P/P_0 = 0,050\text{--}0,035$. Общий объем пор (V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$) рассчитывали по количеству адсорбированного азота при $P/P_0 \sim 1,0$. Объем микропор (V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$), величины удельных поверхностей микро- (S_{micro} , $\text{м}^2/\text{г}$) и мезопор (S_{mezo} , $\text{м}^2/\text{г}$) находили по t -методу [14].

Смеси порошков НПУ и ТРГ брали в соотношении 85:15. Как показали предыдущие исследования, это обеспечивает максимальные значения удельной емкости СК [15]. Electroды формировали из спрессованного НКМ, размещенного в никелевой сетке в форме ламелей. Сформированные electroды разделяли сепаратором и помещали в двухэлектродную ячейку типоразмера «2525», которую после заливки электролитом герметично закрывали. В качестве электролита использовали 30% водный раствор КОН.

Исследования электрохимических свойств проводили следующими методами: гальваностатическим циклированием, потенциодинамическим циклированием и электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС) в диапазоне частот $10^3\text{--}10^5$ Гц. Измерения проводили с помощью комплекса AUTOLAB PGSTAT12 фирмы «ECO CHEMIE» (Нидерланды), укомплектованного программами GPES и FRA-2.

В первом случае с помощью гальваностатического метода вычисляли удельную емкость угле-

Таблица 1. Маркировка образцов композитного материала

d_{TRG} , мкм	$d < 60$	60–100	100–160	160–200	200–315	$d > 315$
Образец	C1	C2	C3	C4	C5	C6

родного материала в зависимости от разрядного тока, который находится в пределах от 1 до 100 мА. Удельную емкость C_{yd} и внутреннее сопротивление R рассчитывали по формулам:

$$C_{yd} = \frac{2 \cdot I_p \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m} \text{ и } R = \frac{\Delta U}{2 \cdot I_p},$$

где I_p – разрядный ток; t_p – время разряда; U – максимальное напряжение заряда; ΔU – падение напряжения после закрытия разрядной цепи; m – масса КМ [16].

Второй случай – потенциодинамический метод – является одним из основных динамических методов изучения электродных процессов. С его помощью получают информацию о емкости заряда и разряда, потенциале и степени обратности токообразующих реакций и их кинетике [17]. С помощью этого метода исследовали циклические зависимости тока от приложенного потенциала при его линейном изменении со скоростью $s = dU/dt$. В данном случае ток конденсатора связан с емкостью уравнением $I = C \cdot s$, где C – емкость СК [17], а удельная емкость КМ определяется из выражения $C_{yd} = \frac{2I}{sm}$, где I – ток анодной или катодной ветки вольтамперограммы.

Для третьего случая были проведены расчеты по методу ЭИС. Согласно полученным данным, удельную емкость электрохимического конденсатора, приведенную к единице активной массы электрода, рассчитывали по формуле:

$$C_{yd} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot m \cdot f \cdot ImZ}, \quad (2)$$

где f – частота; ImZ – мнимая составляющая импеданса [16]. Для построения вольт-фарадных зависимостей брали значения емкостей, отвечающие частоте 10^{-2} Гц. Данные ЭИС моделировали на типичных эквивалентных электрических схемах с помощью компьютерной программы ZView2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Накопление электрического заряда в СК на основе НПУ и ТРГ в водном электролите происходит главным образом за счет формирования ДЭС на границе электрод||электролит. В нашем случае площадь поверхности материала электрода определяется его пористой структурой. Эта

структура включает поры различного размера: макро- (> 50 нм), мезо- (от 50 до 2 нм) и микропоры (< 2 нм), что и определяет в конце концов величину удельной емкости СК. Кроме того, электропроводность КМ является еще одним важным фактором, определяющим его емкостные характеристики. Введение ТРГ в материал электрода увеличивает число свободных носителей заряда материала в целом [15], а значит, повышает его электропроводность, что должно влиять на емкость СК.

На рис. 1 приведены изображения микроструктуры поверхности НПУ при разных увеличениях. Четкую каркасную структуру имеют частицы углеродного материала, средний размер которых составляет 160–240 мкм (рис. 1а). Размер транспортных пор, наблюдаемых на изображении, составляет 4–20 нм. На всей поверхности образца видны светлые включения, которые, вероятно, являются остатками сажи и продуктов взаимодействия кислоты с углеродным материалом. При анализе структуры внутренней поверхности углерода установлено, что она пронизана большим количеством пор, размеры которых колеблются в среднем в пределах 0,2–2 нм (рис. 1б).

Типичные изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К для НПУ и НКМ представлены на рис. 2. Они принадлежат к изотермам, характерным для многослойной адсорбции в мезопорах материалов органического происхождения. Заметно, что здесь для всех образцов существует петля гистерезиса типа Н4 по классификации IUPAC [18], которую связывают с сорбционными процессами в узких порах.

Анализ изотерм сорбции дает возможность определить параметры пористой структуры образцов (табл. 2). Так, максимальную удельную поверхность имеет НПУ – 772 м²/г. Использование ТРГ с целью повышения электропроводности НКМ приводит к уменьшению удельной поверхности активного материала на 8%. При этом 90% общей площади поверхности занимают микропоры (рис. 3). Уменьшение площади поверхности в этом случае происходит в связи с закрытием микропор частицами ТРГ. Данное явление наиболее выражено в образцах С1 и С6. В образцах С1 количество частиц ТРГ больше, чем в других, и их размер позволяет им равномерно распределиться по поверхности углерода, заполняя все его неровности. В образцах НКМ С6 частицы ТРГ достаточно большие, чтобы блокировать поры частиц НПУ. В образцах С2

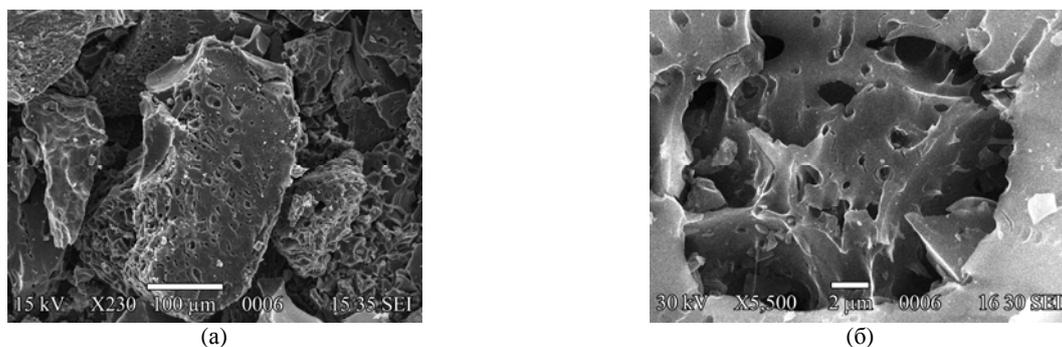


Рис. 1. Микроструктура поверхности НПУ при увеличениях: (а) $\times 230$; (б) $\times 5500$.

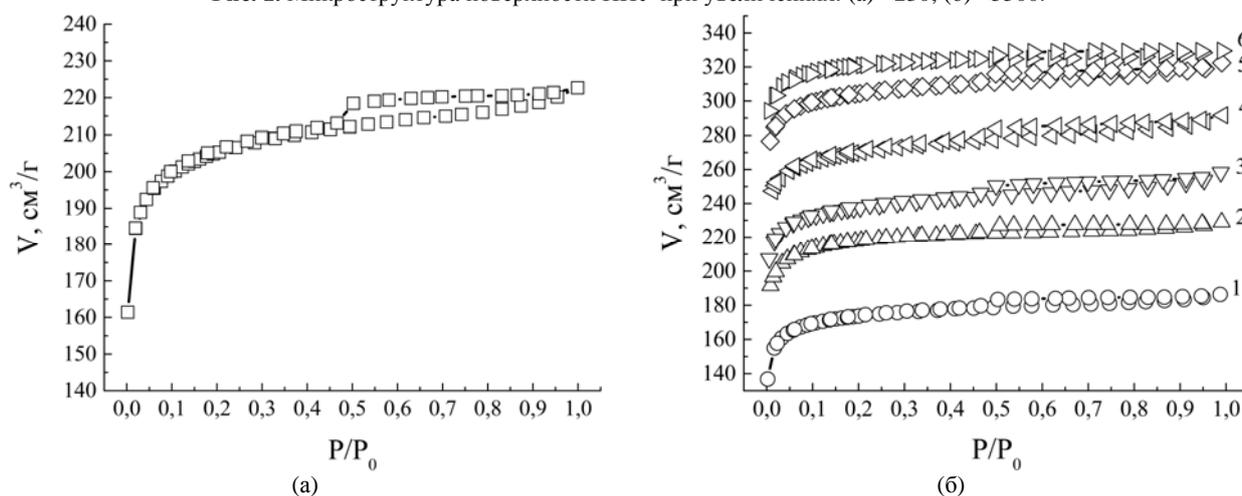


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота при температуре 77 К: (а) НПУ; (б) образцы С1 (1), С2 (2), С3 (3), С4 (4), С5 (5), С6 (6). Каждая последующая изотерма относительно первой смещена на 30, 60, 90, 120 и 150 единиц.

Таблица 2. Структурно-адсорбционные характеристики НКМ НПУ–ТРГ

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	S_{micro} , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$	S_{meso} , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$
НПУ	772	705	0,283	67	0,344
С1	655	604	0,242	51	0,288
С2	708	662	0,266	46	0,308
С3	668	602	0,242	66	0,307
С4	678	611	0,246	67	0,312
С5	694	632	0,254	62	0,313
С6	645	604	0,242	41	0,278

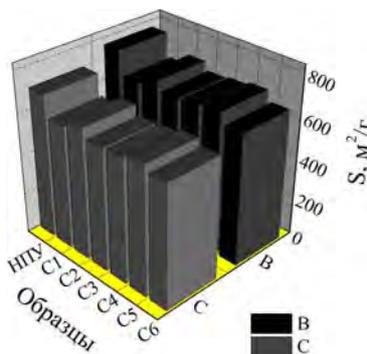


Рис. 3. Удельные поверхности образцов (В) и удельная площадь их микропор (С).

взаимное размещение частиц ТРГ и НПУ таково, что образуются наноразмерные пустоты на их межконтактных границах. В этих пустотах происходит сорбция азота, что соответствует адсорбционно-десорбционным процессам в микропорах. Другую ситуацию наблюдали для образцов С3-С5. Величина удельной площади этих образцов растет с увеличением размера частиц,

поскольку уменьшаются их количество и соответственно количество контактов между частицами ТРГ и НПУ. Стоит отметить, что значения удельной поверхности мезопор для НКМ и НПУ близки по своим величинам.

По результатам гальваностатических исследований была получена зависимость удельной электрической емкости СК на основе НКМ с

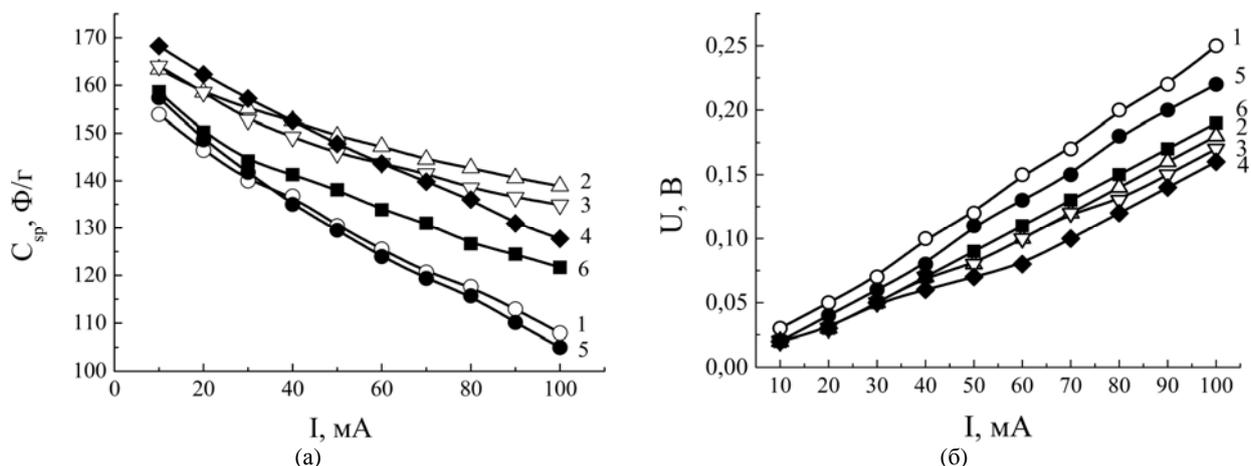


Рис. 4. Зависимости удельной емкости (а) и падения напряжения (б) СК от величины разрядного тока для образцов: С1 (1), С2 (2), С3 (3), С4 (4), С5 (5), С6 (6).

различными размерами поперечного сечения частиц ТРГ от тока разряда (рис. 4а). Видно, что емкость монотонно падает с возрастанием тока разряда. Данная зависимость характерна для большинства реальных конденсаторов. В углеродных материалах это, как правило, вызвано увеличением омического сопротивления, связанным с наличием микропор, которые ограничивают доступ к внутренней поверхности материала. Максимальный разрядный ток для них составляет 100 мА. Данное обстоятельство объясняется тем, что при дальнейшем увеличении величины тока падение напряжения при разряде превышает 20%, а это много. Самое большое падение емкости наблюдали для образцов С1, С5 и С6. Оно составляет 30, 35 и 20% соответственно. В первом случае зерна ТРГ перекрывают доступ к микропорам. В связи с этим ионы электролита не успевают при больших токах быстро сформировать ДЭС, из-за чего происходит возрастание сопротивления (рис. 4б).

Известно, что ТРГ имеет хорошие пластические характеристики [16]. Вследствие этого происходит блокирование пор и возрастают потенциальные барьеры между близко расположенными агрегациями. Другими словами, в результате действий этих процессов происходит уменьшение емкости СК и возрастает его сопротивление. Самый лучший результат получен для образца С2: изменение его емкости при возрастании тока разряда не превышает 15%.

Зависимость падения напряжения на СК после закрытия разрядной цепи от тока изображена на рис. 4б. Для образцов С1 и С5 происходит значительное увеличение сопротивления, обусловленное не только блокированием некоторых транспортных пор (образцы С1), но и уменьшением величины контактной поверхности между активным материалом и электролитом (образцы С5). Падение напряжения для всех других СК на базе исследованных НКМ не превышало 20%

при максимальном токе разряда 100 мА. Следует отметить, что для всех образцов в пределах 10–40 мА падение напряжения почти одинаково, что указывает на одинаковую концентрацию свободных носителей заряда, которые формируют ДЭС.

Разрядные кривые, характеризующие емкостное поведение СК, изготовленного из НКМ С2, представлены на рис. 5а. В табл. 3 приведены полученные по результатам гальваностатических исследований значения удельной емкости СК. Они рассчитаны по формуле (2) для тока разряда 20 мА. При малых токах разряда самая большая удельная емкость соответствовала образцу С2 с площадью удельной поверхности электрода $772 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако при увеличении тока его удельная емкость уменьшается, поскольку для него характерно малое количество мезопор. Другую ситуацию наблюдали для образца С4. Емкость конденсатора, изготовленного из этого НКМ, при малых токах меньше, чем для конденсатора, изготовленного из НКМ С2, так как площадь его удельной поверхности меньше и составляет $678 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом у НКМ содержится большее количество мезопор. Данный факт определяет возрастание емкости при больших токах.

Для анализа процессов протекания возможных химических реакций, обуславливающих наряду с формированием емкости ДЭС псевдоемкость, вызванную окислительно-восстановительными реакциями, были проведены потенциодинамические исследования в области потенциалов 0–1 В для КМ с различными размерами частиц ТРГ в 30% водном растворе КОН. Были получены циклические вольтамперограммы СК на основе НКМ НПУ–ТРГ (рис. 5б). На зависимостях наблюдали, что все образцы проявляли практически идеальную поляризацию при малых скоростях сканирования ($< 10 \text{ мВ/с}$). При больших скоростях сканирования видны хорошо выраженные эффекты искривления вольтамперо-

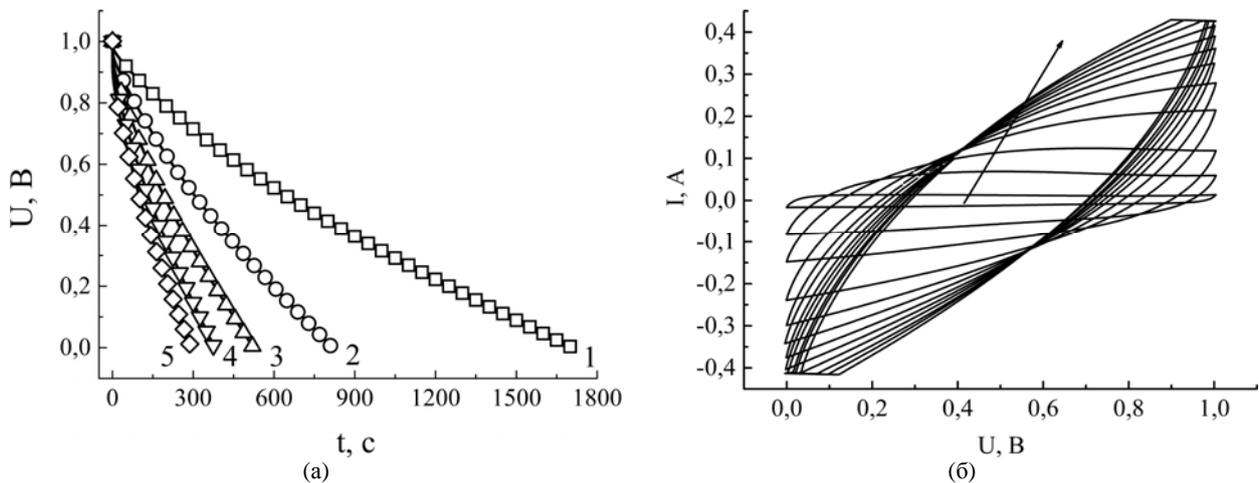


Рис. 5. Разрядные кривые СК, изготовленного на основе композиционного материала C2 при токах разряда I_p (мА) = 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) (а). Циклические вольтамперограммы СК (б). Скорость сканирования соответственно составляла 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мВ/с; стрелка показывает направление увеличения скорости сканирования.

Таблица 3. Удельная емкость исследуемых СК, Ф/г

Образец	Методика исследования		
	Хронопотенциометрия	Вольтамперометрия	Импедансная спектроскопия
C1	154	155	153
C2	163	159	162
C3	163	158	163
C4	168	162	167
C5	157	159	156
C6	157	157	157

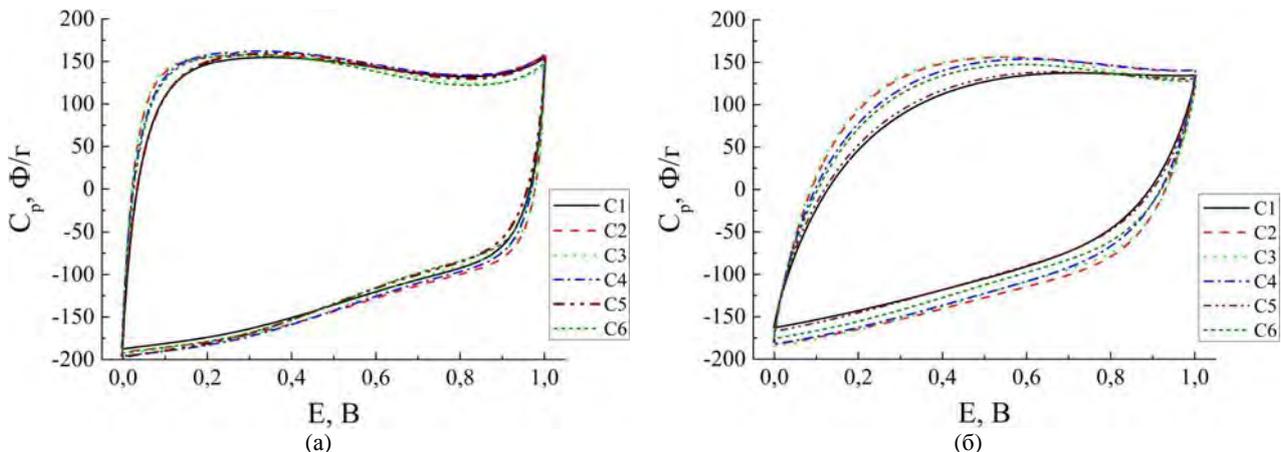


Рис. 6. Вольт-фарадные зависимости, полученные из потенциодинамических характеристик исследуемых образцов, снятых при разных скоростях сканирования: (а) $s = 1$ мВ/с; (б) $s = 5$ мВ/с.

грамм и отклонение их от прямоугольной формы. Это связано с возрастанием внутреннего сопротивления электрохимического конденсатора и с эффектом «голодовки электролита», который обусловлен обеднением на границе раздела концентрации ионов электролита [17]. Кроме того, следует учитывать, что при больших скоростях сканирования узкие микропоры практически не доступны для электролита. Они вызывают большое внутреннее сопротивление для движения в них электролита. Это приводит к увеличению времени разряда, связанного с уменьшением подвижности ионов в порах при заряде/разряде. Поэтому вклад этих пор в общую емкость СК

при больших скоростях перезарядки незначителен.

С помощью вольтамперометрии были сняты вольт-фарадные зависимости (рис. 6). Как видно из этих зависимостей, в диапазоне потенциалов (0,1–0,5) В при скоростях сканирования 1 мВ/с наблюдается незначительный рост удельной емкости (рис. 6а). Можно утверждать, что причиной такого явления стало наличие редокс-реакций на поверхности активного материала. Однако уже при скоростях сканирования 5 мВ/с роста емкости не наблюдается (рис. 6б). Это связано с тем, что скорость протекания химических реакций в данном случае меньше, чем скорость

формирования ДЭС на границе раздела электрод||электролит. Незначительный пик на зависимостях, изображенных на рис. 6а, при приближении потенциала к 1 В объясняется выделением немолекулярного кислорода как из электролита, так и из объема активного материала [19].

С использованием циклических вольтамперограмм для КМ были рассчитаны значения удельной электрической емкости ($C_{уд}$) исследуемых образцов СК при скорости изменения приложенного потенциала 5 мВ/с (табл. 3). Значения $C_{уд}$ конденсаторов с ДЭС, полученных данным методом, в пределах ошибки совпадают с результатами, полученными гальваностатическим методом. Видно, что самая большая емкость соответствует образцам с размерами частиц ТРГ 160–200 мкм.

На рис. 7 приведены годографы импеданса исследуемых образцов в диапазоне частот 10^{-3} – 10^5 Гц. Видно, что формы годографов исследуемых СК похожи между собой. Условно ход этих кривых можно разделить на три основные части. При частоте $f \leq 0,1$ Гц композиция из НПУ и ТРГ ведет себя как типичный пористый материал, а низкочастотный сигнал указывает на наличие доступных пор в объеме активного электрода. Низкочастотный участок годографа сигнализирует о процессе переноса электронов в объеме пор НКМ и образования ДЭС. Вторая часть лежит в диапазоне частот $10 \text{ Гц} < f < 0,1$ Гц, где годограф свидетельствует о наличии менее пористого материала и о процессе диффузии ионов электролита в поры материала (угол наклона кривой – $\alpha \approx 45^\circ$). Характеристика этого линейного участка зависит от многих факторов: свойств сепаратора и электролита, температуры и т.д. [20]. Высокочастотный участок годографов исследуемых электрохимических конденсаторов с ДЭС имеет вид полукруга. Опираясь на это, можно говорить о наличии фарадеевских и редокс-реакций на поверхности активного материала.

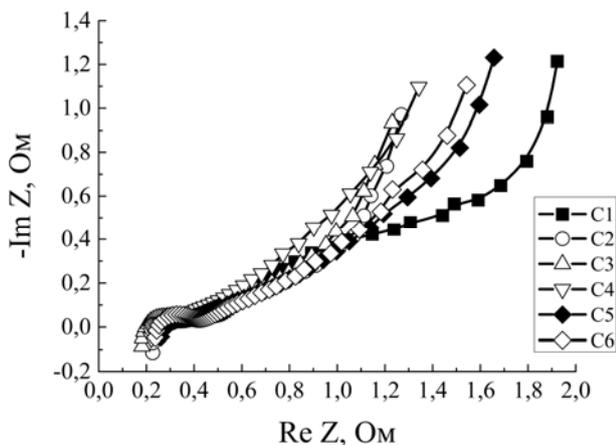


Рис. 7. Диаграммы Найквиста СК на основе НПУ–ТРГ.

Для всех образцов форма высокочастотного участка диаграмм Найквиста указывает на наличие окислительно-восстановительных реакций на поверхности углерода при участии ОН-групп и катионов K^+ . В результате этих реакций происходит дополнительное накопление энергии. В диапазоне средних частот также не наблюдали существенных различий, поэтому можно утверждать, что диффузия ионов электролита для всех образцов происходит практически одинаково и не зависит от размера частиц ТРГ. В низкочастотном диапазоне значения электрического сопротивления для образцов НКМ С2, С3 и С4 практически одинаковы. То есть размер частиц ТРГ в данном случае не влияет на их электропроводимость. Значительный рост сопротивления наблюдали для образца С1. Такой рост, скорее всего, обусловлен блокированием частицами ТРГ пор НПУ, что, в свою очередь, приводит к уменьшению емкости конденсатора. Похожее поведение электросопротивления наблюдали и для образцов С5 и С6. Правда, для этих образцов рост сопротивления связан уже с увеличением расстояния между частицами углерода.

По результатам ЭИС в соответствии с формулой (2) были рассчитаны значения удельной емкости (табл. 3). Для более детального анализа пористой структуры композиционного материала и ее поведения в водном 30% растворе КОН разработали эквивалентную электрическую схему (рис. 8), учитывающую процессы внутренней релаксации пористой структуры в процессе заряда/разряда. Это позволяет учитывать изменения внутреннего сопротивления материала, емкости и сопротивления переносу заряда на электродах.

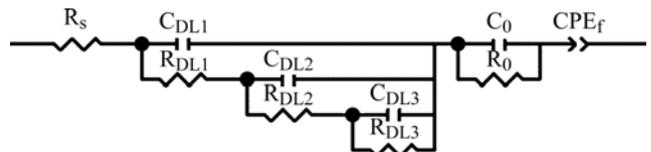


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема для системы НКМ || электролит.

Порам определенного размера ставили в соответствие RC-цепь, характеризующуюся своей постоянной времени. Следует отметить, что поры с одинаковой постоянной времени в пористой структуре КМ ведут себя одинаково. Физическая интерпретация элементов эквивалентной электрической схемы следующая:

- R_s – электрическое сопротивление электролита и материалов электрода, а также сопротивление подводящих элементов;
- C_0 – емкость межзеренных границ;
- R_0 – сопротивление переносу заряда через потенциальный барьер;
- C_{DLi} и R_{DLi} – емкость и сопротивление двойного электрического слоя в порах разного разме-

ра: $i = 1$ – для макропор, $i = 2$ – для мезопор, $i = 3$ – для микропор;

- CPE_f – элемент постоянной фазы, учитывающий неоднородность емкости, обусловленной фарадеевскими процессами.

Приведенная схема наилучшим образом описывает процесс накопления электрического заряда: сначала электроны вынуждены преодолеть потенциальный барьер и попасть на поверхность композиционного материала. Потом происходит формирование ДЭС на границе раздела электрод||электролит. Одновременно на поверхности углеродного материала возникают фарадеевские процессы накопления электрической энергии за счет протекания окислительно-восстановительных реакций. В результате этого возникают свободные электроны, которые, в свою очередь, также принимают участие в формировании ДЭС.

ВЫВОДЫ

1. Применение наноконпозиционного материала (НКМ) из нанопористого углерода и термо-расширенного графита (ТРГ) для изготовления электродов суперконденсаторов (СК) позволяет:

- в случае оптимизации дисперсности частиц ТРГ и их концентрации в НКМ уменьшить электросопротивление электродного материала СК и увеличить его удельную электрическую емкость ($C_{уд}$);
- при дисперсности частиц ТРГ – 160–200 мкм и его концентрации в НКМ порядка 15 об.% максимальная электрическая емкость изготовленных на их основе СК составляет $C_{уд} = (155–160)$ Ф/г.

2. Установлено, что наряду с формированием электрической емкости СК за счет двойного электрического слоя в них может формироваться псевдоемкость, появление которой связано с окислительно-восстановительными реакциями на поверхности электрода СК при участии поверхностных функциональных групп и ионов OH^- . Вклад псевдоемкости в общую емкость конденсатора имеет место при малых скоростях сканирования ($S = 1$ мВ/с) и не существен при увеличении скорости сканирования до 5 мВ/с.

3. Эквивалентная электрическая схема, предложенная для описания поведения системы НКМ || электролит, хорошо согласуется с результатами импедансной спектроскопии и удовлетворительно описывает электрохимические процессы, протекающие в данной системе. Каждому элементу схемы дана его физическая интерпретация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N. Y.: Kluwer Academic. Plenum Publ., 1999. 698 p.

2. Frackowiak E., Béguin F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon*. 2001, **39**(6), 937–950.

3. Michio Inagaki, Hidetaka Konno, Osamu Tanaike. Carbon Materials for Electrochemical Capacitors. *J Power Sources*. 2010, **195**, 7880–7903.

4. Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorósa D., Linares-Solano A. Influence of Pore Structure and Surface Chemistry on Electric Double Layer Capacitance in Non-aqueous Electrolyte. *Carbon*. 2003, **41**(9), 1765–1775.

5. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon Properties and their Role in Supercapacitors. *J Power Sources*. 2006, **157**, 11–27.

6. Zheng J.P., Huang J., Jow T.R. The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc*. 1997, **144**(6), 2026–2031.

7. Salitra G., Soffer A., Eliad L. Carbon Electrodes for Double-layer Capacitors. I. Relations between Ion and Pore Dimensions. *J Electrochem Soc*. 2000, **147**(7), 2486–2493.

8. Radeke K.H., Backhaus K.O., Swiatkowski A. Electrical Conductivity of Activated Carbons. *Carbon*. 1991, **29**(1), 122–123.

9. Будзуляк І.М., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П. Електрохімічні характеристики конденсаторних систем на основі хемічно модифікованого вуглецю. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2006, **4**(2), 569–583.

10. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І. Вплив хімічної обробки на властивості активованих вуглецевих матеріалів. *ФХТТ*. 2008, **9**(3), 609–612.

11. Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К. *Молекулярний накопичувач енергії*. Україна пат. 45576 А. Україна. 2002. Бюл. № 4. 8 с.

12. Черниш І.Г., Нікітін Ю.О., Черниш С.І., Лобода П.І. Про вплив методів диспергування на мікроструктуру і морфологію дисперсних частинок природного графіту та термографеніту. *Науковий вісник НТУУ “КПІ”*. 2008, **1**, 76–80.

13. Рачій Б.І. *Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю*. Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук. Івано-Франківськ, 2010. 20 с.

14. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

15. Revo S.L., Budzulyak M.I., Rachiy B.I., Kuzishin M.M. Electrode Material for Supercapacitors Based on Nanostructured Carbon. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(1), 68–72. DOI: 10.3103/S1068375513010122

16. Рево С.Л., Лозовий Ф.В., Іваненко К.О., Авраменко Т.Г. Вплив умов формування композиційних сумішей полімер-вуглець на їх електроопір. *ФХТТ*. 2010, **11**(4), 1029–1033.

17. Бухаров В.А. Нові електродні матеріали для суперконденсаторів. *Науковий вісник Ужгород-*

- ського університету. Серія Фізика. 2007, **21**, 25–28.
18. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Reporting Phisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl Chem.* 1985, **57**(4), 603–619.
 19. Ковалюк З.Д., Боднаршек В.М., Микитюк І.П., Юрценюк Н.С., Юрценюк С.П. Електродний компонент суперконденсаторів – пористий вуглецевий матеріал з органічної сировини рослинного походження. *Фізична інженерія поверхні.* 2011, **9**(2), 176–181.
 20. Бахматюк Б.П., Курепа А.С., Григорчак І.І. Імпедансна спектроскопія суперконденсатори на основі нанопористого активованого вуглецевого матеріалу. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”:* Фізико-математичні науки. 2010, **687**, 188–193.

Поступила 18.08.14

После доработки 03.11.14

Summary

This work presents results of our research of the structure and properties of a nanocomposite material (NCM), the components of which include nanoporous carbon (NPC) and thermally exfoliated graphite (TEG). The NCM is to be used as electrode material for supercapaci-

tors (SC) with a double electric layer. The NPC was obtained from a phytogenic raw material using hydrothermal carbonization. The TEG was produced from oxidized natural graphite by thermal exfoliation. A JSM-6490LV electronic microscope was used to study the samples microstructure; a Quantachrome Autosorb instrument was used to analyse the isotherm adsorption/desorption of nitrogen, that is, to analyse the porous structure; and a multipoint BET (Brunauer-Emmett-Teller) method was used to determine the electrode specific surface area. Both galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy methods on AUTOLAB PGSTAT12 measuring instrument were used to analyze electrochemical properties of the samples. Our study shows that employment of TEG in this NCM makes the internal resistance of supercapacitors to decrease, thus causing an increase in their specific internal capacitance. The results of electrochemical studies show that the capacity of supercapacitors based on the above NCM is 155–160 F/g. An equivalent circuit is proposed, which allows modelling impedance spectra in the frequency range of 10^{-3} – 10^5 Hz. A physical interpretation of each element of the electric circuit is presented.

Keywords: nanocomposite materials, nanoporous carbon, thermally exfoliated graphite, supercapacitor, specific capacitance.