

Электродный материал для суперконденсаторов на основе наноструктурного углерода

С. Л. Рево^а, И. М. Будзуляк^б, Б. И. Рачий^б, М. М. Кузишин^б

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

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

Приведены результаты исследований композиционных материалов на основе нанопористого углерода на пригодность их использования в качестве электродного материала для создания суперконденсаторов с водным раствором электролита КОН. На основе исследований энергоемкостных характеристик изготовленных образцов таких конденсаторов установлено оптимальное концентрационное соотношение компонент композиции для электродного материала.

УДК 538.971

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается стремительное развитие электронных портативных устройств, гибридных транспортных средств и источников резервного питания, которые требуют новых источников питания с улучшенными удельными характеристиками, большим сроком службы, повышенной надежностью. Такие источники питания должны быть дешевыми, легкими и доступными. С точки зрения срока службы, количества рабочих циклов заряда-разряда, а также максимальной удельной мощности наиболее перспективными источниками являются электрохимические конденсаторы.

Согласно Конвею [1] электрохимические конденсаторы, или суперконденсаторы (СК), – это электрохимические приборы, в которых происходят квазиобратные электрохимические зарядно-разрядные процессы. Форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых этих процессов близка к линейной, то есть к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов. СК состоит из электродов, изготовленных на основе материалов с развитой внутренней поверхностью, разделенных сепаратором и помещенных в герметичный корпус. Внутренняя среда СК заполнена электролитом. Таким образом, суперконденсатор – это последовательно соединенные через сопротивление электролита два конденсатора-электрода. Основные факторы, влияющие на параметры СК, следующие: во-первых, физико-химические свойства активного материала электрода, во-вторых, состав электролита, сепаратора, коллектора тока. Кроме того, немалую роль играют конструктивные элементы электродов, корпуса, способы герметизации и т.д.

Тип используемого электролита определяет характеристики СК. От него в основном зависит внутреннее сопротивление, а рабочее напряже-

ние не может превышать потенциал разложения растворителя. Поэтому системы с водным раствором электролита обладают низким внутренним сопротивлением, но при этом рабочее напряжение не может превышать 1,2 В (потенциал разложения воды без учета перенапряжения).

Емкость электрохимического конденсатора (ЭК), или конденсатора с двойным электрическим слоем (ДЭС), описывается классической формулой для плоского конденсатора:

$$C = \frac{\epsilon S}{d}, \quad (1)$$

где C – емкость СК; ϵ – диэлектрическая проницаемость; S – площадь электрода; d – толщина ДЭС. Отличие состоит в том, что электрохимический конденсатор в случае идентичных электродов (симметричный конденсатор) представляет собой два последовательно соединенных конденсатора, поэтому его общая емкость описывается как

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (2)$$

и если $C_1 = C_2$, то

$$C = \frac{C_1}{2}. \quad (3)$$

Согласно формуле (1) увеличение удельной площади электродов приводит к увеличению удельной емкости. Поэтому большое внимание разработчики СК уделяют выбору активного материала электрода [2]. Можно выделить следующие основные критерии, которым должен соответствовать активный материал электродов:

- должен быть «идеально поляризованным» в области потенциалов, ограниченных потенциалами электрохимического разложения растворителя;

- иметь большую площадь поверхности активного материала для получения большой удельной емкости;

– иметь высокую проводимость по электронной составляющей для обеспечения больших значений удельной мощности электрохимических конденсаторов;

– быть индифферентным относительно раствора электролита.

Этим критериям лучше всего отвечает нанопористый углеродный материал (НУМ), однако он имеет низкую удельную электрическую проводимость. Для преодоления этой проблемы был разработан нанокпозиционный материал (НКМ). Компонентами такого материала являются активированный углерод с высокоразвитой поверхностью ($> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и модифицированный терморасширенный графит (ТРГ), электропроводность которого составляет примерно $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ при плотности $0,5 \text{ г}/\text{см}^3$ [3].

Цель работы – установление зависимости электрохимических параметров СК на основе смеси нанопористого углерода и термически расширенного графита от концентрации компонентов указанной смеси.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нанокпозиционный материал, характеристики которого были исследованы в данной работе, изготавливали из нанопористого углерода и терморасширенного графита. Нанопористый углерод получали из растительного сырья методом его гидротермальной карбонизации при давлении водяного пара $(12 \div 15) \cdot 10^5 \text{ Па}$ с последующей термической активацией при температуре $673 \pm 3 \text{ К}$. ТРГ – путем термического разложения электрохимически окисленного графита. Электролитом служил 30% водный раствор КОН.

Из композиционного материала (КМ) формировали электроды в никелевой сетке в форме ламелей, после чего проводили их прессование при давлении 5 МПа. Два одинаковых электрода разделяли сепаратором из асбестовой бумаги, заливали раствором электролита и герметично закрывали в корпусе.

Для исследования зависимости удельной емкости от скорости процесса заряда-разряда ДЭС использовался метод вольтамперометрии при скоростях сканирования от 1 до 100 мВ/с. Скорость изменения напряжения электрохимического конденсатора

$$s = \pm \frac{dU}{dt}, \quad (4)$$

тогда соответствующий ток конденсатора связан с емкостью уравнением $I = C \frac{dU}{dt}$ или $I = Cs$.

Удельную емкость НУМ рассчитывали по формуле

$$C_{num} = \frac{2I}{sm}, \quad (5)$$

где I – ток анодной или катодной ветки вольтамперограммы; m – активная масса электрода. С помощью гальваностатического метода вычисляли удельную емкость углеродного материала в зависимости от разрядного тока, который находился в пределах от 1 до 100 мА. Удельную емкость ЭК – по формуле

$$C_{num} = \frac{I_p \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m}, \quad (6)$$

где I_p – разрядный ток; t_p – время разряда; $U - \Delta U$ – разница потенциалов в крайних точках разрядной кривой; m – масса НУМ.

Внутреннее сопротивление определяли по прыжку потенциала после десяти циклов заряда-разряда:

$$\Delta U = 2I_p R. \quad (7)$$

Потенциодинамические кривые и вольтафарадные характеристики суперконденсаторов исследовали с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT100. Кроме того, изучали зависимости их удельной емкости и внутреннего сопротивления от концентрационного соотношения НУМ:ТРГ, на основе которых они сформированы. При исследованиях использовали активированный углерод, полученный из фруктовых косточек абрикосов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная емкость СК на основе нанокпозиционных материалов НУМ-ТРГ с различным содержанием терморасширенного графита показана на рис. 1а. При увеличении содержания ТРГ от 5 до 15% наблюдается рост их удельной емкости от 150 до 164 Ф/г (ток сканирования – 10 мА). Это связано с увеличением электропроводности НКМ, что облегчает перенос электронов во время заряда-разряда. Поскольку удельная электрическая емкость ТРГ существенно меньше удельной емкости нанопористого углеродного материала, то она может быть обусловлена главным образом изменением тока [4]. Дальнейшее увеличение содержания ТРГ уменьшает величину емкости. Возможно, заполнение микропор ведет к уменьшению площади активной поверхности, что вызывает уменьшение количества транспортных пор. Таким образом, емкость уменьшается, когда концентрация ТРГ n является достаточно большой ($n > 15\%$). Максимальное значение емкости получили при содержании ТРГ $n = 15\%$.

Поведение спада напряжения СК от содержания ТРГ показано на рис. 1б. Спад напряжения на образцах, изготовленных из НКМ, уменьшается с увеличением содержания ТРГ до 15%, что обусловлено ростом числа электронов, уча-

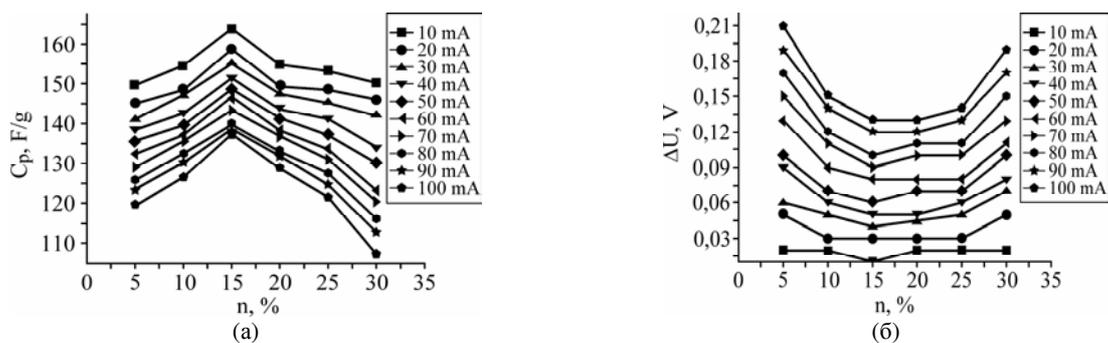


Рис. 1. Зависимость удельной емкости (а) и внутреннего сопротивления (б) электрохимического конденсатора от процентного содержания ТРГ.

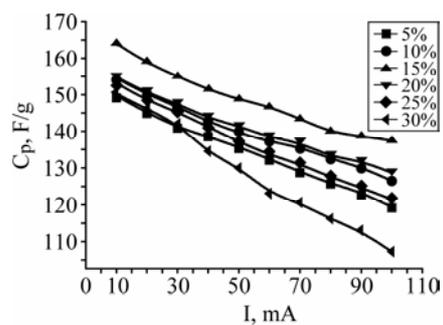


Рис. 2. Зависимость удельной емкости СК от тока разряда при различном процентном содержании ТРГ в НКМ.

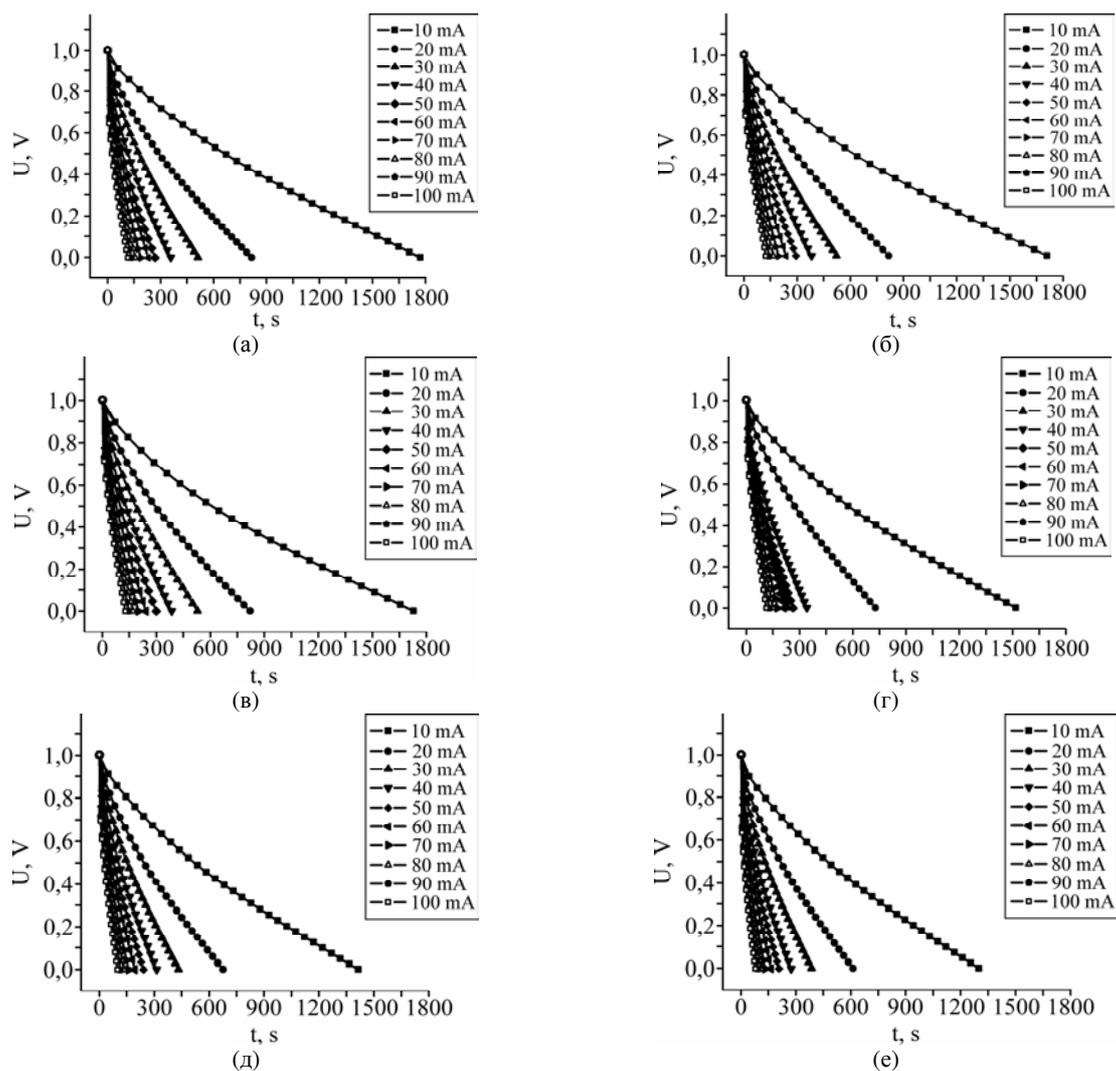


Рис. 3. Вид разрядных кривых, характеризующих поведение СК с двумя электродами на основе композиции НУМ и ТРГ с массовой долей последнего, %: 5 (а); 10 (б); 15 (в); 20 (г); 25 (д); 30 (е).

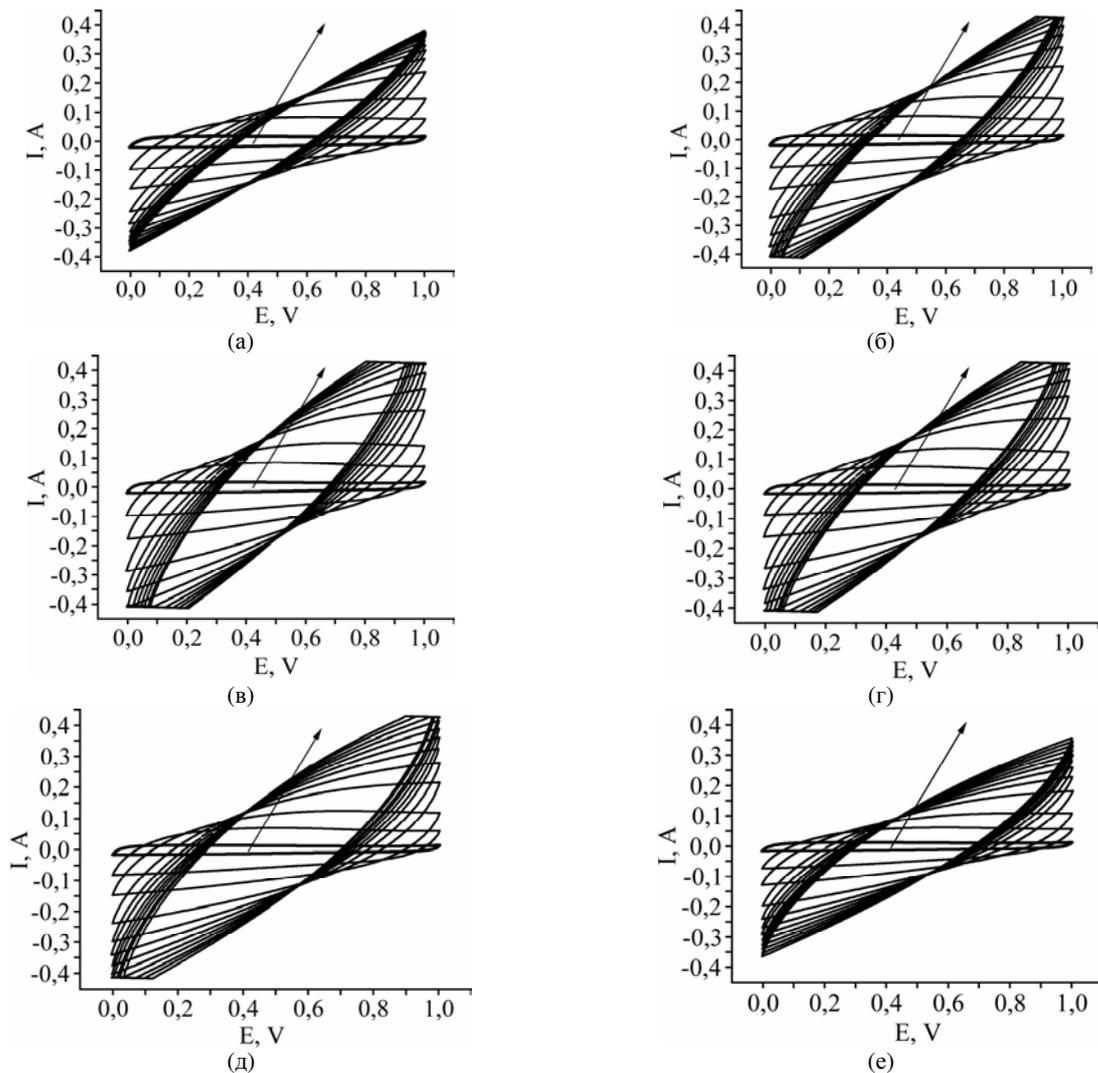


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы СК на основе КМ с различным содержанием ТРГ, %: 5 (а); 10 (б); 15 (в); 20 (г), 25 (д); 30 (е). Скорость сканирования соответственно составляла 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мВ/с; стрелка показывает направление увеличения скорости сканирования s .

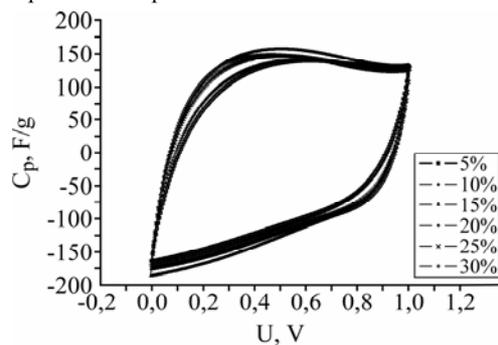


Рис. 5. Вольфарадные зависимости суперконденсаторов на основе НКМ с различным содержанием ТРГ. Скорость сканирования составляла 5 мВ/с.

ствующих в формировании ДЭС. При увеличении его концентрации в КМ спад напряжения растет, что объясняется уменьшением величины контактной поверхности активного материала и электролита. Резкий спад напряжения для всех СК на основе композиции НУМ-ТРГ не превышает 20% при максимальном рабочем разрядном токе 100 мА.

Емкостные характеристики СК при различных токах разряда представлены на рис. 2. На

основе экспериментальных данных относительно гальваностатического режима разряда электрохимического конденсатора получены зависимости емкости от тока разряда. Как видно из рисунка, для всех образцов СК, имеющих различную концентрацию ТРГ в материале электродов, емкость монотонно падает с ростом тока разряда. Это, вероятно, связано с тем, что при больших токах разряда ионы электролита не успевают сформировать ДЭС в микропорах, вследствие диффузии

онных ограничений и вклад микропор в величину емкости является незначительным. Максимальный разрядный ток в этом случае составлял 100 мА, поскольку при дальнейшем его увеличении спад напряжения при разряде превышает 20%.

На рис. 3 представлены разрядные кривые, полученные при постоянных значениях тока разряда. Как видно из приведенных зависимостей, емкость электрохимических конденсаторов, электроды которых изготовлены из разработанного НКМ с разным процентным содержанием ТРГ, почти не меняется. Максимальную емкость (164 Ф/г) наблюдали для образцов с содержанием ТРГ 15%.

С целью анализа процессов протекания возможных химических реакций, влияющих на емкость ДЭС и емкость, вызванную окислительно-восстановительными реакциями, были проведены электрохимические исследования в области потенциалов 0–1 В КМ с различным содержанием ТРГ в 30% водном растворе КОН. Циклические вольтамперограммы СК на основе композиции НУМ-ТРГ представлены на рис. 4.

Все кривые, снятые для образцов шести электрохимических конденсаторов (при скоростях сканирования 1, 5, 10 мВ/с), имеют почти прямоугольную форму без наличия пиков, отвечающих за протекание окислительно-восстановительных процессов в данной системе. Данная форма кривых типична для емкостного поведения СК [5–7]. При увеличении скорости сканирования происходит отклонение от идеальной прямоугольной формы, что обусловлено временем релаксации для перемещения сольватированных ионов вдоль рабочих пор.

На рис. 5 показаны вольтфарадные характеристики СК, сформированных на основе разработанных композиций. Данные характеристики почти одинаковы, что свидетельствует о наличии одинакового механизма накопления электрического заряда [7].

ВЫВОДЫ

- Использование наноконпозиций, компонентами которых являются нанопористый углеродный материал и термически расширенный графит, добавленный в электрод суперконденсатора (СК) в качестве токопроводящего компонента, позволяет не только снизить внутреннее сопротивление конденсаторов, но и несколько повысить их удельную емкость.

- В электрохимических конденсаторах, сформированных на основе наноконпозиционного материала НУМ-ТРГ, практически отсутствуют фарадеевские процессы в широкой области потенциалов (0–1 В), то есть они хорошо цикли-

руются более чем 10^5 раз без изменения кулоновской эффективности.

- Оптимальное концентрационное соотношение компонент НКМ для получения максимальной емкости СК между нанопористым углеродным материалом и терморасширенным графитом в водном растворе электролита КОН составляет соответственно 85:15. Это обеспечивает удельную емкость СК в пределах (140–160) Ф/г при разрядных токах (10–100) мА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N.Y.: Kluwer Academic. Plenum Publ., 1999. 698 p.
2. Бухаров В.А. Нові електродні матеріали для суперконденсаторів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2007, (21), 25–28.
3. Рево С.Л., Лозовий Ф.В., Іваненко К.О., Авраменко Т.Г. Вплив умов формування композиційних сумішей полімер-вуглець на їх електроопір. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010, **11**(4), 1029–1033.
4. Ковалюк З.Д., Боднарашек 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.
5. Остафійчук Б.К., Беркешук М.В., Будзуляк І.М., Магомета О.Д. Вплив лазерного опромінення на електрохімічні властивості активованого вуглецевого матеріалу, легованого Mn. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008, **9**(1), 64–71.
6. Бахматюк Б.П., Курепа А.С. Ємнісні і кінетичні властивості суперконденсатора на основі нанопористого вуглецевого матеріалу в середовищі апротонного електроліту. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. Електроніка. 2010, (681), 52–61.
7. Guihua Yu, Liangbing Hu, Nian Liu, Huiliang Wang, Michael Vosgueritchian, Yuan Yang, Yi Cui, and Zhenan Bao. Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO(2) Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping. *Nano Lett.* 2011, **11**(10), 4438–4442.

Поступила 06.03.12

После доработки 22.03.12

Summary

The paper provides the results of our studies of composite materials on the base of nanoporous carbon for its applicability as electrode material to be used for making supercapacitors with the water solution of KOH electrolyte. Our studies of energy capacity properties of the samples of such capacitors have established the optimal concentration ratio of the composition components for electrode material.