

С.Л. Рево¹, М.М. Кузишин², І.М. Будзуляк², Б.І. Рачій², Р.П. Лісовський²,
І.А. Климишин², К.О. Іваненко¹

Композит НПВ-ТРГ як електродний матеріал суперконденсаторів

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, ГСП, Україна, revo@univ.kiev.ua

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, myroslav.kuzyshyn@gmail.com

В роботі представлені результати дослідження структури та властивостей наноконпозиційного матеріалу (НКМ) нанопористий вуглець (НПВ) – терморозширений графіт (ТРГ) як електродного матеріалу для суперконденсаторів (СК) з подвійним електричним шаром (ПЕШ). НПВ був одержаний з сировини рослинного походження методом гідротермальної карбонізації. ТРГ – з окисленого природного графіту шляхом термічного розширення. Встановлено, що використання ТРГ зменшує внутрішній опір СК. За рахунок цього питома ємність конденсаторів підвищується і, як встановлено за результатами електрохімічних досліджень, становить (155...160) Ф/г. Запропоновано еквівалентну електричну схему, яка дозволяє моделювати спектри імпедансу у діапазоні частот (10^{-3} ... 10^5) Гц. Подана фізична інтерпретація кожного елемента електричної схеми.

Ключові слова: наноконпозиційні матеріали, нанопористий вуглець, терморозширений графіт, суперконденсатор, питома ємність.

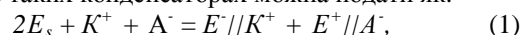
Стаття постуила до редакції 11.07.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Одним із сучасних напрямків у галузі розробки перезаряджуваних джерел електроенергії є напрямок зі створення високоєфективних електрохімічних конденсаторів чи суперконденсаторів, що використовують процеси заряду/розряду подвійного електричного шару на поляризованих електродах з великою питомою поверхнею. Механізм заряду/розряду ПЕШ є оборотним і відтворюваним до сотень тисяч циклів, кожен з яких може проходити за частки секунди [1, 2]. Велика питома потужність СК, тривалий термін служби, екологічність технології виготовлення, простота адаптації і легкість використання в техніці розширюють сфери їх застосування. В електро- та гібридних автомобілях СК застосовують як доповнення до існуючих акумуляторів, що обумовлено їх здатністю приймати на себе великі пікові навантаження. Крім того, ці конденсатори застосовують для запуску дизелів та інших двигунів внутрішнього згорання в системах рекуперації енергії електропідійомників в міському електротранспорті тощо. Вони є стратегічним продуктом для поліпшення ефективності споживання електричної енергії [3].

Величина питомої ємності конденсаторних систем залежить від типу електроліту і структурних характеристик матеріалу електроду. Від вибору електроліту залежить внутрішній опір СК і робоча напруга, яка не повинна перевищувати потенціал розкладання розчинника [4].

При побудові СК з ПЕШ дослідники приділяють особливу увагу нанопористому вуглецю. Такий вуглець має розвинену пористу поверхню, доволі великий потенціальний інтервал хімічної інертності. Він екологічно чистий і має відносно дешеву технологію одержання [5]. Електроди, які виготовлені з НКМ, розділені сепаратором і занурені в електроліт, є основною складовою СК. Вони працюють на заряд ПЕШ на межі розділу НПВ || електроліт. Відповідний електрохімічний процес в таких конденсаторах можна подати як:



тут E_s – поверхня пористої структури композиційного матеріалу, K^+ і A^- – катіони і аніони електроліту, || – ПЕШ, в якому акумулюється заряд за механізмом фізичної адсорбції.

Максимальна густина струму та питома потужність СК обмежені його внутрішнім опором, який складається з опорів електроліту та матеріалу електроду, тобто НКМ з НПВ+ТРГ. Іонний опір

електроліту залежить від його іонної провідності, пористості електрода, матеріалу сепаратора, товщини електрода та сепаратора [6]. Електричний опір електроду визначається головним чином його складом, а також включає масовий і контактний опори між частинками. Крім того, сюди входить опір контакту між струмовідводом і електродом. Контактний опір між вуглецевими частинками залежить від їх розмірів та наявності на поверхні функціональних груп [7]. Для його зменшення проводять, як правило, легування частинок металами [8], додаткові хімічні обробки [9] або використовують струмопровідні матеріали [10]. В нашому випадку для розв'язання даної проблеми

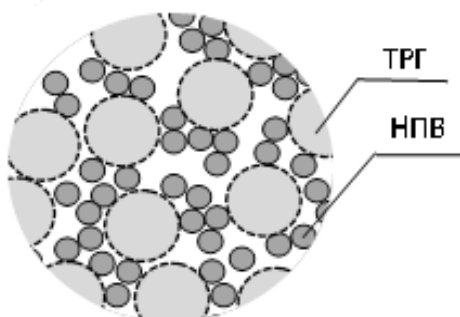


Рис. 1. Схематичний фрагмент КМ НПВ+ТРГ.

було використано НКМ, який складається з суміші порошоків НПВ та ТРГ. На рис. 1 представлено схематичний фрагмент запропонованого композиційного матеріалу (КМ).

Використання ТРГ [11] в ролі струмопровідної добавки забезпечує збільшення концентрації вільних носіїв заряду. Однак, потрібно знайти оптимальний розмір частинок ТРГ, який істотно не впливав би на площу питомої поверхні електродного матеріалу.

Метою роботи було виявити вплив дисперсності частинок ТРГ на ємнісні характеристики НКМ в 30 % водному розчині КОН.

I. Матеріали та методи дослідження

Матеріалом, який використовували для досліджень був композиційний вуглецевий матеріал. В якості його компонент використовували НПВ, отриманий із сировини рослинного походження методом гідротермальної карбонізації при тиску водяної пари $(12...15) \cdot 10^5$ Па та ТРГ. Одержаний НПВ механічно подрібнювали і хімічно відмивали від мінеральних домішок та золи в концентрованій соляній кислоті, промивали в дистильованій воді до нейтрального рН, відмивали в 30 % азотній кислоті та промивали в дистильованій воді до нейтрального рН. Підготовлений таким чином активований вуглець висушували та проводили його термічну активацію в потоці повітря при температурі (673 ± 3) К протягом 4 годин для розкриття внутрішньої пористості і утворення нових пор [12]. ТРГ одержували шляхом термічного розширення окисленого графіту.

Для виявлення впливу дисперсності ТРГ на

електрохімічні властивості СК його диспергували в механічному млині. В результаті було виділено 6 зразків НКМ з різним розміром поперечного перерізу частинок ТРГ ($d_{\text{ТРГ}}$) (табл. 1).

Таблиця 1

Назва зразків композитного матеріалу

$d_{\text{ТРГ}}$, мкм	$d < 60$	60-100	100-160	160-200	200-315	$d > 315$
Зразок	C1	C2	C3	C4	C5	C6

Зразки композицій одержували шляхом ретельного перемішування порошоків НПВ та ТРГ.

Мікроструктуру НПВ вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490LV виробництва компанії JEOL Ltd (Японія). Прискорююча напруга становила 15 і 30 кВ, струм пучка 7 нА.

Характеристики пористої структури (площу поверхні і загальний об'єм пор) НКМ визначали на основі ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння (77·К) на приладі Quantachrome Autosorb. Перед вимірюваннями зразки дезаерували при 180 °С протягом 18 год. Площу питомої поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$, м²/г) визначали методом багаточислового ВЕТ в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $P/P_0 = 0,050...0,035$. Загальний об'єм пор (V_{total} , см³/г) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0 \sim 1,0$. Об'єм мікропор (V_{micro} , см³/г), величини питомих поверхонь мікро- (S_{micro} , м²/г) і мезопор (S_{mezo} , м²/г) знаходили за t-методом [13].

Суміші порошоків НПВ і ТРГ брали у співвідношенні 85:15, оскільки, як показали попередні дослідження, це забезпечує максимальні значення питомої ємності СК [14]. Електроди формували зі спресованого НКМ, розміщеного в нікелевій сітці в формі ламельок. Сформовані електроди розділяли сепаратором та поміщали в двохелектродну комірку типорозміру "2525", яку після заливки електролітом, герметично закривали. Як електроліт був використаний 30 % водний розчин КОН.

Дослідження електрохімічних властивостей проводили наступними методами: гальваностатичним циклюванням, потенціодинамічним циклюванням та електрохімічною імпедансною спектроскопією (ЕІС) в діапазоні частот $(10^{-3}...10^5)$ Гц. Вимірювання проводили за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT12 фірми "ЕСО СЕМІЕ" (Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA-2.

У першому випадку, за допомогою гальваностатичного методу обчислювали питому ємність вуглецевого матеріалу в залежності від розрядного струму, який знаходився в межах від 1 до 100 мА. Питому ємність (C_{num}) та внутрішній опір (R) обчислювали за формулами:

$$C_{\text{т}} \dot{e} \dot{o} = \frac{2 \cdot I_p \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m} \quad \text{і}$$

$$R = \frac{\Delta U}{2 \cdot I_p}, \quad \text{де } I_p - \text{розрядний струм, } t_p - \text{час розряду, } U -$$

максимальна напруга заряду, ΔU – спад напруги після закриття розрядного кола, m – маса НКМ [16].

Відносно потенціодинамічного методу (другий випадок) слід зауважити, що він є одним з основних динамічних методів вивчення електродних процесів. За його допомогою отримують інформацію про ємність заряду та розряду, потенціали і ступені оборотності струмоутворюючих реакцій і їх кінетику [17]. За допомогою цього методу досліджували циклічні залежності струму від прикладеного потенціалу при його лінійній зміні з швидкістю $s = dU/dt$. В даному випадку струм конденсатора пов'язаний з ємністю рівнянням $I = C \cdot s$, де C – ємність СК [17], а питома ємність НКМ визначається з виразу $C_{r\dot{\epsilon}\delta} = \frac{2I}{sm}$, де I – струм анодної або катодної гілок вольтамперограми.

В третьому випадку провели розрахунки за методом ЕІС. Згідно одержаних даних питому ємність електрохімічного конденсатора, приведену до одиниці активної маси електрода, обчислювали за формулою:

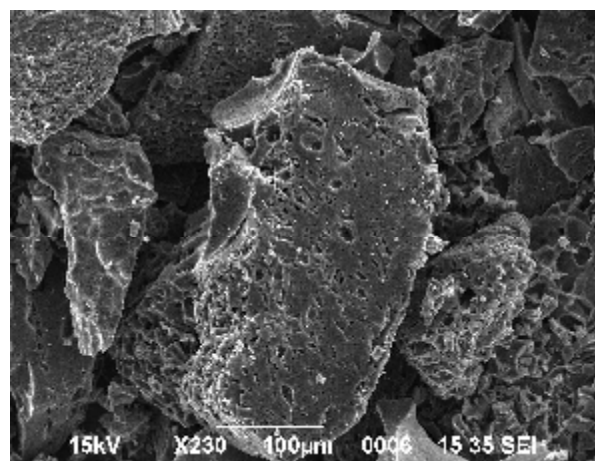
$$C_{r\dot{\epsilon}\delta} = -\frac{1}{2 \cdot p \cdot m \cdot f \cdot \text{Im} Z}, \quad (2)$$

де f – частота, $\text{Im} Z$ – уявна складова імпедансу [16]. Для побудови вольт-фарадних залежностей брали значення ємностей, які відповідають частоті 10^{-2} Гц. Дані ЕІС моделювали на типових еквівалентних електричних схемах за допомогою комп'ютерної програми ZView2.

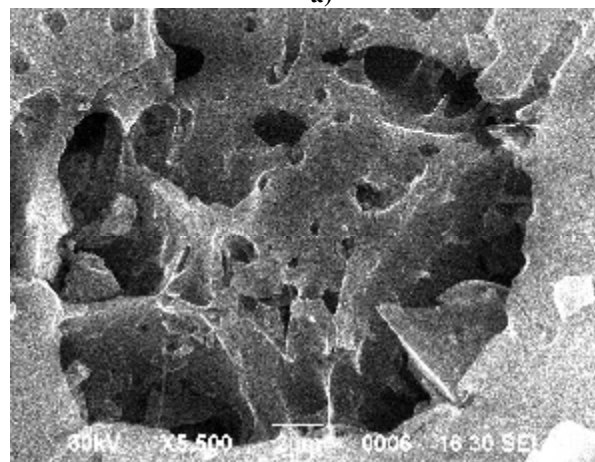
II. Результати експерименту та їх обговорення

Накопичення електричного заряду в СК на основі НПВ і ТРГ в водному електроліті відбувається головним чином за рахунок формування ПЕШ на межі електрод|електроліт. В нашому випадку площа поверхні матеріалу електрода визначається його пористою структурою. Ця структура включає пори різного розміру: макро- (> 50 нм), мезо- (від 50 до 2 нм) та мікропори (< 2 нм), що і визначає в кінцевому випадку величину питомої ємності СК. Крім того, електропровідність КМ є ще одним важливим фактором, що визначає його ємнісні характеристики. Введення ТРГ до матеріалу електрода збільшує число вільних носіїв заряду матеріалу в цілому [14], а значить підвищує його електропровідність, що повинно впливати на ємність СК.

На рис. 2 надані зображення мікроструктури поверхні НПВ при різних збільшеннях. Чітку каркасну структуру мають частинки вуглецевого матеріалу, середній розмір яких складає (160...240) мкм (рис. 2,а). Розмір транспортних пор, які добре спостерігаються на зображенні (рис. 2,а), складає (4...20) нм. На всій поверхні зразка видно включення світлого кольору, які, ймовірно, є залишками золи та продуктів взаємодії кислоти з вуглецевим матеріалом. При аналізі структури



а)



б)

Рис. 2. Мікроструктура поверхні НПВ, при збільшеннях: а) $\times 230$; б) $\times 5500$

внутрішньої поверхні вуглецю встановлено, що вона пронизана великою кількістю пор, розміри яких коливаються в середньому в межах (0,2...2) нм (рис. 2,б).

Типові ізотерми адсорбції/десорбції азоту при 77 К для НПВ і НКМ представлені на рис. 3. Вони належать до ізотерм, які характерні для багатопорової адсорбції в мезопорах матеріалів органічного походження. Для всіх зразків існує петля гістерезису типу H4 за IUPAC класифікацією [15], яку пов'язують із сорбційними процесами у вузьких

Таблиця 2
Структурно-адсорбційні характеристики НКМ
НПВ-ТРГ

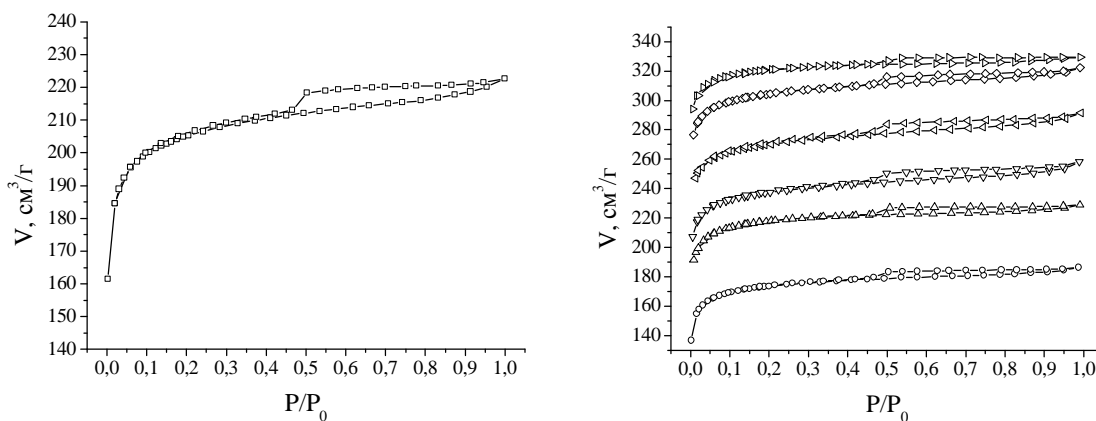
Зразок	$S_{\text{вет}}$, м ² /г	S_{micro} , м ² /г	V_{micro} , см ³ /г	S_{meso} , м ² /г	V_{total} , см ³ /г
C0	772	705	0,283	67	0,344
C1	655	604	0,242	51	0,288
C2	708	662	0,266	46	0,308
C3	668	602	0,242	66	0,307
C4	678	611	0,246	67	0,312
C5	694	632	0,254	62	0,313
C6	645	604	0,242	41	0,278

порах.

Аналіз ізотерм сорбції дав можливість визначити параметри пористої структури зразків (табл. 2). Як видно з таблиці, максимальну питому поверхню має НПВ – 772 м²/г. Використання ТРГ з метою підвищення електропровідності НКМ призводить до зменшення питомої поверхні активного матеріалу на 8 %. При цьому, 90 % загальної площі поверхні припадає на мікропори (рис. 4). Зменшення площі поверхні відбувається загалом через закриття мікропор частинками ТРГ. Дане явище найяскравіше виражене в зразках С1 та С6. В зразках С1 кількість частинок ТРГ є більшою, ніж в інших і їх розмір дозволяє їм рівномірно розподілитись на поверхні вуглецю, заповнюючи всі його нерівності. В НКМ С6 частинки ТРГ достатньо великі, щоб огорнути частинки НПВ. В зразках С2 взаємне розташування частинок ТРГ та НПВ є таким, що утворюються нанорозмірні порожнини на їх міжконтактних границях. В цих порожнинах відбувається сорбція азоту, що відповідає адсорбційно/десорбційним процесам в мікропорах. Іншу ситуацію спостерігали

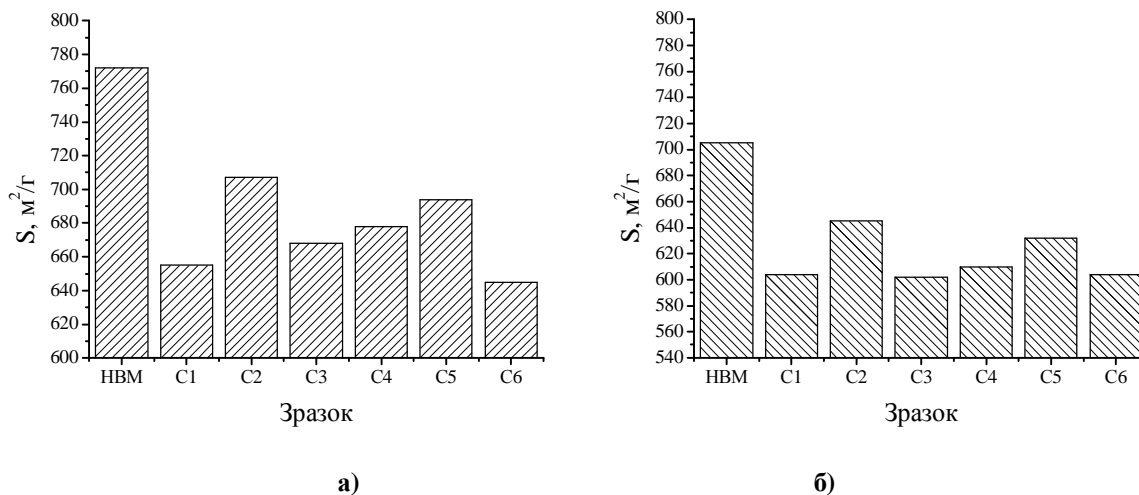
для зразків С3-С5. Величина їх питомої площі зростає зі збільшенням розміру частинок, оскільки зменшується їх кількість і, відповідно, число контактів між ТРГ і НПВ. Варто зазначити, що значення питомої поверхні мезопор НКМ і НПВ є близькими за своїми величинами.

За результатами гальваностичних досліджень була отримана залежність питомої ємності СК на основі НКМ з різним розміром зерен ТРГ від струму розряду (рис. 5,а). Видно, що ємність монотонно спадає зі зростанням струму розряду. Дана залежність характерна для більшості реальних конденсаторів. В вуглецевих матеріалах це, як правило, викликано збільшенням омичного опору в зв'язку з наявністю мікропор, які обмежують доступ до внутрішньої поверхні матеріалу. Максимальний розрядний струм для них становить 100 мА. Дана обставина пов'язана з тим, що при подальшому збільшенні величини струму спад напруги при розряді перевищує 20 %, а це забагато. Найбільший спад ємності спостерігали для зразків С1, С5 та С6. Він складає 30, 35 та 20 %, відповідно. В першому



а) б)
Рис. 3. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту при температурі 77 К:

а) НПВ; б) С1 —○—; С2 —△—; С3 —▽—; С4 —<—; С5 —◇—; С6 —>—;
Кожна наступна ізотерма відносно першої зміщена на 30, 60, 90, 120 і 150 одиниць



а) б)
Рис. 4. Питомі поверхні досліджуваних зразків (а) і питома площа мікропор (б)

випадку зерна ТРГ перешкоджають доступ до мікропор. В зв'язку з цим іони електроліту не встигають при великих струмах швидко сформувати ПЕШ, внаслідок цього відбувається зростання опору (рис. 5,б).

Відомо, що ТРГ володіє добрими пластичними властивостями [16], внаслідок цього відбувається блокування пор і зростають потенціальні бар'єри між близько розташованими агломераціями. Іншими словами, в результаті дії цих процесів відбувається зменшення ємності СК і зростання його опору. Найкращий результат отриманий для зразка С2: зміна його ємності при зростанні струму розряду не перевищує 15 %.

Залежність спаду напруги на СК після закриття розрядного кола від струму зображена на рис. 5,б. Для зразків С1 і С5 відбувається значне зростання опору, що зумовлене не тільки блокуванням деяких транспортних пор (зразки С1), але й зменшенням величини контактної поверхні активного матеріалу та електроліту (зразки С5). Спад напруги для всіх інших СК на основі досліджених НКМ не перевищував 20 % при максимальному струмі розряду 100 мА. Слід відмітити, що для всіх зразків в межах (10...40) мА спад напруги є майже однаковим, що вказує на однакову концентрацію вільних носіїв

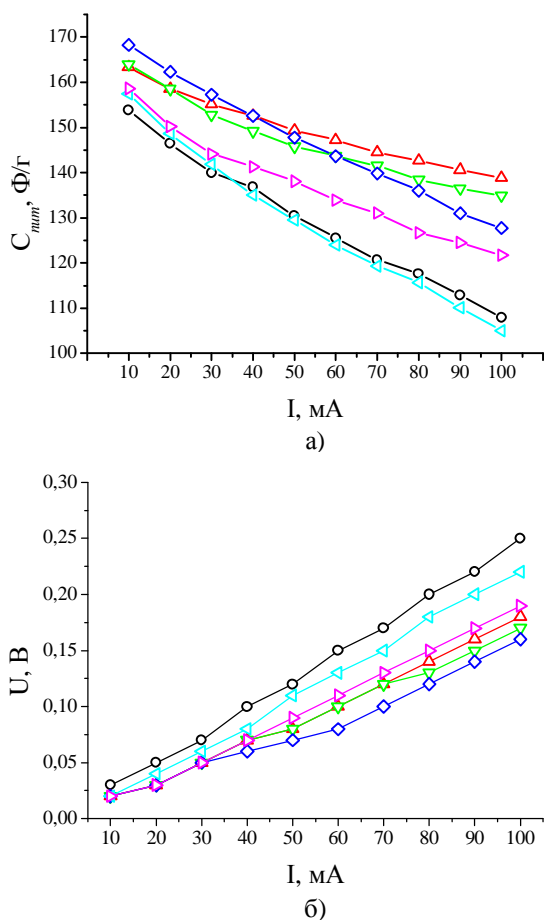


Рис. 5. Залежності питомої ємності (а) та спаду напруги (б) СК від розрядного струму для зразків: С1 — \circ —; С2 — Δ —; С3 — ∇ —; С4 — \diamond —; С5 — $<$ —; С6 — $>$ —.

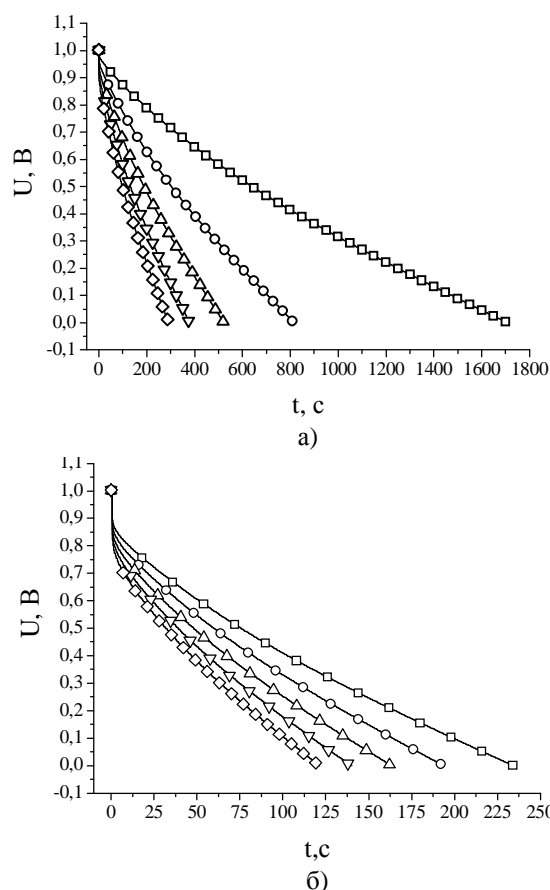


Рис. 6. Розрядні криві СК виготовленого на основі композитного матеріалу С2, при струмах розряду I_p (мА): а) 10 — \square —, 20 — \circ —, 30 — Δ —, 40 — \diamond —, 50 — \diamond —, б) 60 — \square —, 70 — \circ —, 80 — Δ —, 90 — ∇ —, 100 — \diamond —.

заряду, які беруть участь у формуванні ПЕШ.

Розрядні криві, які характеризують ємнісну поведінку СК, сформованого на основі композиційного матеріалу С2 представлені на рис. 6. В табл. 3 за результатами гальваностатичних досліджень наведені значення питомої ємності СК при струмі розряду 20 мА. При малих струмах розряду питома ємність найбільшою була для зразка С2 з площею питомою поверхні електроду $772 \text{ м}^2/\text{г}$. Однак, при збільшенні струму його питома ємність зменшується, оскільки для нього характерна мала кількість мезопор. Іншу ситуацію спостерігали для зразка С4. Ємність конденсатора, виготовленого з цього НКМ, при малих струмах є меншою, ніж для конденсатора, виготовленого з НКМ С2, оскільки менша його площа питомої поверхні, яка складає $678 \text{ м}^2/\text{г}$. Проте він володіє більшою кількістю мезопор. Даний факт визначає зростання ємності при великих струмах.

Для аналізу процесів протікання можливих хімічних реакцій, які обумовлюють, поряд із формуванням ємності ПЕШ, псевдоємність, викликану окисно-відновними реакціями, були проведені потенціодинамічні дослідження в області потенціалів (0...1) В для НКМ з різним розміром частинок ТРГ у 30 % водному розчині КОН. Всі

Таблиця 3

Питома ємність досліджуваних СК, Ф/г

Зразок	Методика дослідження		
	Хронопотенціометрія	Вольтамперометрія	Імпедансна спектроскопія
C1	154	155	153
C2	163	159	162
C3	163	158	163
C4	168	162	167
C5	157	159	156
C6	157	157	157

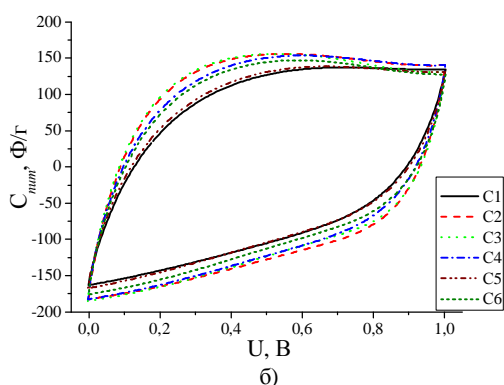
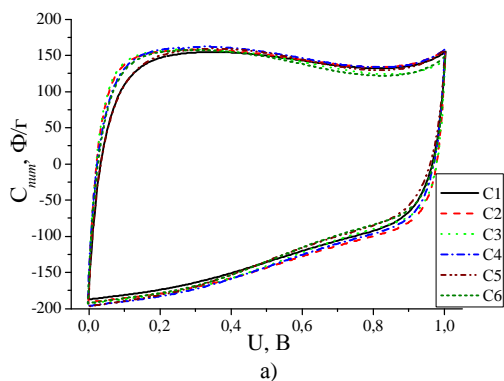


Рис. 7. Вольт-фарадні залежності отримані з потенціодинамічних характеристик досліджуваних зразків, знятих при різних швидкостях сканування: а) $s = 1$ мВ/с; б) $s = 5$ мВ/с.

зразки проявляють майже ідеальну поляризацію при малих швидкостях сканування (< 10 мВ/с). При більших швидкостях сканування добре виражені ефекти викривлення вольтамперограм та відхилення їх від прямокутної форми. Це пов'язано з зростанням внутрішнього опору електрохімічного конденсатора і з ефектом "голодування електроліту", який зумовлений збідненням на границі розділу концентрації іонів електроліту [17]. Крім того, слід враховувати те, що при великих швидкостях сканування вузькі мікропори практично не доступні для електроліту. Вони спричиняють великий внутрішній опір для руху електроліту в даних порах. Що призводить до збільшення часу розряду через зменшення рухливості іонів в порах при заряді/розряді. Тому внесок цих пор до загальної ємності СК при великих швидкостях перезарядки є

незначним.

За даними вольтамперометрії одержані вольт-фарадні залежності (рис. 7). Як видно з цих залежностей, у діапазоні потенціалів (0,1...0,5) В при швидкості сканування 1 мВ/с спостерігали незначне зростання питомої ємності (рис. 7,а). Можна стверджувати, що причиною даного явища є наявність редокс реакцій на поверхні активного матеріалу. Однак, вже при швидкості сканування 5 мВ/с зростання ємності не спостерігали (рис. 7,б). Це пов'язано з тим, що швидкість протікання хімічних реакцій в даному випадку є меншою, ніж швидкість формування ПЕШ на границі розділу електрод|електроліт. Незначний пік на залежностях, зображених на рис.7,а, при наближенні потенціалу до 1 В пояснюється виділенням немалекулярного кисню з електроліту та з об'єму активного матеріалу [18].

Використовуючи циклічні вольтамперограми для КМ були обчислені значення питомої ємності досліджених зразків при швидкості зміни прикладеного потенціалу 5 мВ/с (табл. 3). Значення C_{num} конденсаторів з ПЕШ, які отримані цим методом, в межах похибки співпадають з результатами, які одержані гальваностатичним методом. Видно, що найбільшою ємністю володіє зразок з розмірами часток ТРГ 160 – 200 мкм.

На рис. 8 наведено годографи імпедансу досліджуваних зразків в діапазоні частот 10^{-3} - 10^5 Гц.

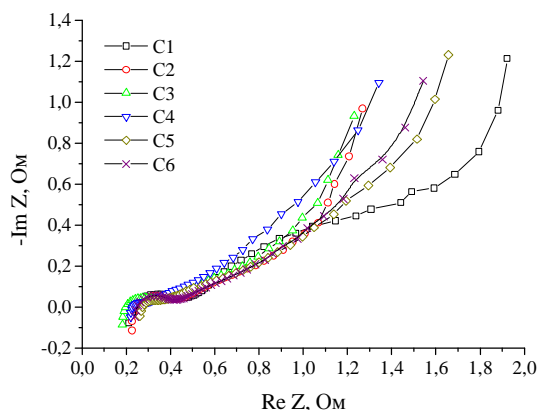


Рис. 8. Діаграми Найквіста СК на основі НПВ-ТРГ.

Як видно з рисунку форми годографів досліджуваних СК схожі між собою. Умовно хід цих кривих можна розділити на три основні частини. При частоті $f \leq 0,1$ Гц композиція НПВ і ТРГ поводить себе як типовий пористий матеріал, а низькочастотний сигнал вказує на наявність доступних пор в об'ємі активного матеріалу. Низькочастотна ділянка годографа сигналізує про процес переносу електронів в об'єм пор НКМ і утворення ПЕШ. Друга частина лежить в діапазоні частот 10 Гц $< f < 0,1$ Гц, де годограф свідчить про наявність менш пористого матеріалу і про процес дифузії іонів електроліту в пори матеріалу (крива нахилена під кутом $\alpha \approx 45^\circ$). Характеристика цієї лінійної ділянки залежить від багатьох факторів: характеристик сепаратора і

електроліту, температури тощо [19]. Високочастотна ділянка годографів досліджуваних електрохімічних конденсаторів з ПЕШ має вигляд півкола. Спираючись на це можна говорити про наявність фарадеївських і редокс реакцій на поверхневі активного матеріалу.

Для всіх зразків форма високочастотної ділянки діаграм Найквіста вказує на наявність окисно-відновних реакцій на поверхні вуглецю за участю ОН-груп і катіонів K^+ . В результаті цих реакцій відбувається додаткове накопичення енергії. В діапазоні середніх частот також не спостерігали суттєвих відмінностей, тому можна стверджувати, що дифузія іонів електроліту для всіх зразків відбувається практично однаково і не залежить від розміру частинок ТРГ. У низькочастотному діапазоні значення електричного опору для зразків НКМ - С2, С3 та С4 є майже однаковим. Тобто розмір частинок ТРГ в даному випадку не впливає на їх електропровідність. Значне зростання опору спостерігали для зразка С1. Таке зростання швидше за все обумовлене блокуванням частинками ТРГ пор НПВ, що в свою чергу веде до зменшення ємності конденсатора. Схожу поведінку електроопору спостерігали і для зразків С5 та С6, проте, для цих зразків зростання опору пов'язане вже зі збільшення відстані між частинками вуглецю.

За результатами ЕІС згідно формули (2) були обчислені значення питомої ємності (табл. 3). Для детальнішого аналізу пористої структури композиційного матеріалу та його поведінки в водному розчині 30 % КОН розробили еквівалентну електричну схему (рис. 9), яка враховує процеси внутрішньої релаксації пористої структури в процесі заряду/розряду. Це дає можливість врахувати зміну внутрішнього опору матеріалу, ємності та опору перенесення заряду на електродах.

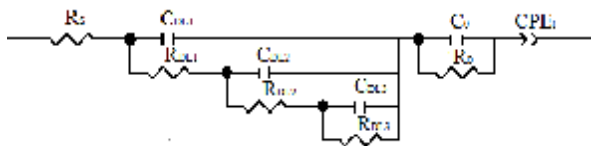


Рис. 9. Еквівалентна електрична схема для системи НКМ || електроліт.

Порам певного розміру ставили у відповідність RC-коло, яке характеризується своєю сталою часу. Слід зазначити, що пори з однаковою сталою часу при роботі пористої структури КМ поведуться однаково. Фізична інтерпретація елементів еквівалентної електричної схеми наступна:

R_s – електричний опір електроліту та матеріалів електрода, а також опір підвідних елементів;

C_0 та R_0 – ємність міжзеренних меж та опір перенесення заряду через потенціальний бар'єр;

C_{DLi} і R_{DLi} – ємність подвійного електричного шару в порах різного розміру: $i = 1$ – для макропор, $i = 2$ – для мезопор, $i = 3$ – для мікропор;

CPE_i – елемент постійної фази, який враховує

неоднорідність ємності, зумовленої фарадеївськими процесами.

Подана схема найкраще описує процес накопичення електричного заряду: спочатку електрони вимушені подолати потенціальний бар'єр і потрапити на поверхню композиційного матеріалу. Потім відбувається формування ПЕШ на межі розділу електрод||електроліт. Водночас на поверхні вуглецевого матеріалу виникають фарадеївські процеси накопичення електричної енергії за рахунок протікання окисно-відновних реакцій. В результаті цього виникають вільні електрони, які, в свою чергу, також беруть участь у формуванні ПЕШ.

Висновки

На основі аналізу результатів досліджень адсорбційно-структурних характеристик розроблених наноконпозиційних матеріалів (НКМ) з нанопористого вуглецевого матеріалу (НПВ) та терморозширеного графіту (ТРГ) встановлено, що в залежності від дисперсності і концентрації використаного для них ТРГ відбувається зменшення електроопору НКМ і площі питомої поверхні НПВ, що визначає, в кінцевому випадку, питому електричну ємність ($C_{пит}$) зроблених на їх основі суперконденсаторів (СК). Оптимізація співвідношень зазначених факторів дозволяє одержати СК з величиною $C_{пит} = (155...160)$ Ф/г при дисперсності ТРГ – $(160...200)$ мкм і його концентрації в складі НКМ порядку 15 об. %.

При малих швидкостях сканування ($s = 1$ мВ/с) виявлено вклад псевдоємності в загальному ємності конденсатора, яка зумовлена протіканням окисно-відновних реакцій на поверхні вуглецю за участю поверхневих функціональних груп та йонів ОН⁻.

Запропоновано еквівалентну електричну схему для опису поведінки системи НКМ||електроліт, яка добре узгоджується з результатами імпедансної спектроскопії і задовільно описує електрохімічні процеси, що відбуваються в даній системі. Подано фізичну інтерпретацію кожного елемента схеми.

Рєво С.Л. – д. ф.-м. н., професор, завідувач НДЛ "Фізика металів та кераміки";

Кузишин М.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Будзуляк І.М. – д. ф.-м. н., професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Рачій Б.І. – к. ф.-м. н., с. н. с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Лісовський Р.П. – к. ф.-м. н., н. с. спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок;

Климишин І.А. – д. ф.-м. н., професор кафедри теоретичної і експериментальної фізики;

Іваненко К. О. – к. ф.-м. н., с. н. с. НДЛ "Фізика металів та кераміки".

- [1] B.E Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications // Kluwer Academic (Plenum Publ., New York, 1999).
- [2] Frackowiak E. Carbon 39(6), 937 (2001).
- [3] Michio Inagaki, Hidetaka Konno, Osamu Tanaike. Journal of Power Sources 195, 7880 (2010).
- [4] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorósa, A. Linares-Solano. Carbon 41(9), 1765 (2003).
- [5] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. Journal of Power Sources 157, 11 (2006).
- [6] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad. Journal of The Electrochemical Society 147(7), 2486 (2000).
- [7] K. H. Radeke, K. O. Backhaus, A. Swiatkowski. Carbon 29(1), 122 (1991).
- [8] I.M. Budzuljak, V.I. Mandzjuk, R.P. Lisovs'kij. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii 4(2), 569 (2006).
- [9] B.K. Ostafijchuk, I.M. Budzuljak, B.I. Rachij. Fizika i himija tverdogo tila 9(3), 609 (2008).
- [10] Patent N 45576A. Ukraïna. MKP7 H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00. Molekuljarnij nakopichuvach energii / Budzuljak I.M., Grigorchak I.I., Mironjuk I.F., Ostafijchuk B.K. Prikarpats'kij nacional'nij universitet im. V. Stefanika; zajavleno 23.01.2001; opublikovano 15.04.2002, Bjul. № 4.
- [11] I.G. Chernish, Ju.O. Nikitin, S.I. Chernish, P.I. Loboda. Naukovi visti NTUU "KPI" 1, 76 (2008).
- [12] B.I. Rachij. Morfologija ta elektrohimichni vlastivosti termichno modifikovanogo nanoporistogo vuglecju: avtoref. dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. fiz.-mat. nauk: spec. 01.04.18 "Fizika i himija poverhni" (Ivano-Frankivs'k, 2010).
- [13] S. Greg, K. Sing. Adsorbicija, udel'naja poverhnost', poristost': 2-e izd. (Mir, Moskva, 1984).
- [14] S.L. Revo, I.M. Budzuljak, B.I. Rachij, M.M. Kuzishin. Jelektronnaja obrabotka materialov 49(1), 71 (2013).
- [15] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. Pure and Applied Chemistry 57(4), 603 (1985).
- [16] S.L. Revo, F.V. Lozovij, K.O. Ivanenko, T.G. Avramenko. Fizika i himija tverdogo tila 11(4), 1029 (2010).
- [17] V.A. Buharov. Naukovij visnik Uzhgorods'kogo universitetu. Serija Fizika 21, 25 (2007).
- [18] Z.D. Kovaljuk, V.M. Bodnarshek, I.P. Mikitjuk, N.S. Jurcenjuk, S.P. Jurcenjuk. Fizichna inzhenerija poverhni 9(2), 176 (2011).
- [19] B.P. Bahmatjuk, A.S. Kurepa, I.I. Grigorchak. Visnik Nacional'nogo universitetu "L'vivs'ka politehnika": Fiziko-matematichni nauki 687, 188 (2010).

S.L. Revo¹, M.M. Kuzyshyn², I.M. Budzulyak², B.I. Rachiy², R.P. Lisovskyy²,
I.A. Klymyshyn², K.O. Ivanenko¹

NPC-TEG Composite as Electrode Material for Supercapacitors

¹Kyiv National Taras Shevchenko University, 64 Volodymyrska Street, Kyiv, 01601, Ukraine, revo@univ.kiev.ua

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Street, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

In this paper are presented the results of investigation of structure and properties of nanocomposite material (NCM), which was obtained from nanoporous carbon (NPC) and thermally expanded graphite (TEG), which use as electrode material for supercapacitors (SC) with a double electric layer (DEL). NPC was obtained by hydrothermal carbonization of the material of plant origin. TEG was obtained by thermal expansion of oxidized natural graphite. It was found that the use of TEG reduces internal resistance of SC. Due to this fact, the specific capacitance increases and as determined from electrochemical studies is equal (155 ... 160) F/g. Proposed equivalent electrical circuit which allows modeling of impedance spectra in frequency range (10^{-3} ... 10^5) Hz. A physical interpretation of each element of the electrical circuit is given.

Keywords: nanocomposite material, nanoporous carbon, thermally expanded graphite, supercapacitor, specific capacitance.