

І.М. Будзуляк¹, М.В. Вишиванюк, Б.І. Рачій¹, Н.Я. Іванічок¹, М.М. Кузишин¹,
В.І. Мандзюк¹, Р.І. Мерена¹, Р.П. Лісовський¹, А.М. Гамарник²

Вплив структурних характеристик нанопористого вуглецевого матеріалу на електрохімічні властивості конденсаторних систем типу C/Li₂SO₄/C

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна

В даній роботі досліджено вплив морфології нанопористого вуглецевого матеріалу на його електрохімічну поведінку у водному електроліті. Встановлена оптимальна концентрація водного розчину сульфату літію, яка забезпечує максимальні питомі енергетичні характеристики конденсаторних систем типу C/Li₂SO₄/C.

Ключові слова: нанопористий вуглецевий матеріал, електрохімічний конденсатор, подвійний електричний шар.

Стаття постуила до редакції 25.07.2011; прийнята до друку 15.09.2011..

Вступ

Електрохімічні конденсатори (ЕК), що працюють за принципом заряд/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ), займають проміжне місце між електрохімічними батареями, які мають високу густину енергії, але відносно невелику густину потужності, і звичайними конденсаторами, які при досить малій густині енергії володіють доволі значною потужністю [1]. Як правило, для збільшення величини питомої енергії ЕК використовують апротонні електроліти, які характеризуються високою напругою декомпозиції. Проте застосування таких електролітів пов'язане зі значним ускладненням технологічного процесу при їх виготовленні. Крім того, питомий опір таких електролітів в декілька разів перевищує питомий опір водних електролітів. Збільшення робочої напруги ЕК на основі водних електролітів можливе у так званих гібридних системах, в яких один з електродів є ідеально поляризований, а інший є електродом батарейного типу, на якому відбувається окисно-відновні реакції. Робоча напруга таких конденсаторів лежить в межах 1,8 - 2 В, що дозволяє істотно збільшувати їх питому енергію [2]. Як слідує з літературних даних [3], електрохімічна система на основі літій-марганцевої шпінелі в якості катода та нанопористого вуглецю в якості анода в водному розчині Li₂SO₄ володіє питомою густиною енергії до

30 Дж/кг.

Енергетичні характеристики ЕК в значній мірі залежать від питомої ємності вуглецевого матеріалу. Теоретично, чим більшою є площа поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу (НВМ), тим на вищу питому ємність потрібно очікувати. Проте, практична ситуація є складнішою, і зазвичай, виміряна ємність не має лінійного зв'язку із питомою площею поверхні електродного матеріалу. Головною причиною цього є те, що нанопори з малим діаметром, є недоступні електролітичному розчину за рахунок того, що іони разом зі своїми сольватаційними оболонками є надто великими, щоб потрапити в нанопори. Тому площа поверхні цих недоступних нанопор не вносиме вкладу в загальну ємність ПЕШ електродного матеріалу. З метою покращення питомих енергетичних характеристик ЕК потрібно дослідити взаємозв'язок структурних характеристик (питома площа поверхні, розподіл пор за розмірами та об'єм пор) вуглецевого матеріалу для конкретного електроліту.

В даній роботі досліджувався взаємозв'язок між енергетичними параметрами ЕК в водних розчинах солі Li₂SO₄ різної молярності.

І. Експеримент

В якості об'єкту досліджень використовували НВМ, одержаний з сировини рослинного походження

методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари $(12 \div 15) \cdot 10^5$ Па з її подальшою термічною активацією при температурі 673 ± 3 К [4].

Визначення структурно-адсорбційних характеристик матеріалів проводили за допомогою адсорбції азоту при температурі $T = 77$ К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували в потоці гелію при 453 К протягом 20 годин. Обрахунок ізотерм адсорбції дав змогу отримати розподіл пор за розмірами, питомою площею поверхні та питомим об'ємом пор.

Електрохімічні дослідження проводились в двоелектродній комірці типорозміру "2525" з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2. Електроди досліджуваних ЕК виготовлялись у формі лямельок із суміші складу:

$$\langle \text{НВМ} \rangle : \langle \text{СД} \rangle : \langle \text{ЗМ} \rangle = \langle 75 \rangle : \langle 20 \rangle : \langle 5 \rangle,$$

де СД – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа, графіт KS-15 фірми «Lonza»), ЗМ – зв'язуючий матеріал (фторпласт Ф-42Л) [5]. З метою дослідження залежності питомої ємності від швидкості процесу заряду/розряду ПЕШ використано метод вольтмаперометрії при швидкостях сканування від 1 до 50 мВ/с. Швидкість зміни напруги на ЕК:

$$s = \pm \frac{dU}{dt},$$

а відповідний струм конденсатора пов'язаний з ємністю рівнянням $I = C \frac{dU}{dt}$ або $I = Cs$. Питому ємність НВМ розраховують за формулою:

$$C_{num} = \frac{2I}{sm}$$

де I – струм анодної або катодної гілок вольтамперограми, s – швидкість сканування, m – активна маса електрода. За допомогою гальваностатичного методу обчислювали питому ємність вуглецевого матеріалу в залежності від розрядного струму, який змінювався в межах від 1 до 50 мА. Питому ємність ЕК обчислювалась за формулою:

$$C_{num} = \frac{I \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m}$$

де I – розрядний струм, t_p – час розряду, $U - \Delta U$ – різниця потенціалів в крайніх точках розрядної кривої, m – маса НВМ.

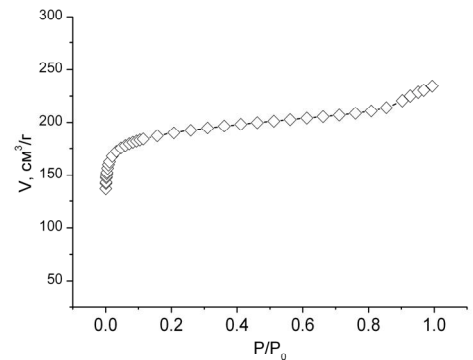
Внутрішній опір визначається за стрибком потенціалу після 10-ти циклів заряду/розряду:

$$\Delta U = 2IR$$

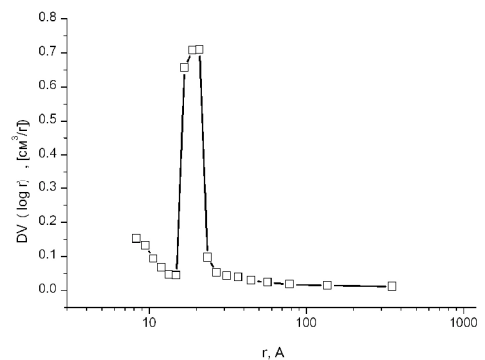
II. Результати та обговорення

У карбонізованих вуглецевих частинках залежно від часу термічної активації формуються пори різного розміру, форми та об'єму. Для досліджень вибрано вуглецевий матеріал, який володіє максимальними питомою площею поверхні та об'ємом мікропор (табл. 1). Аналіз ізотерми адсорбції (рис. 1,а) для НВМ дав можливість

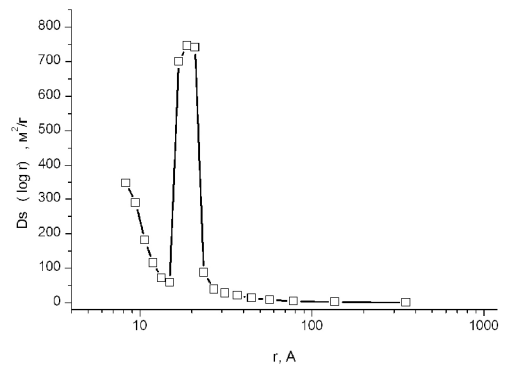
визначити питому поверхню, загальний об'єм пор та їх розподіл як за розмірами, так і за об'ємом (рис. 1).



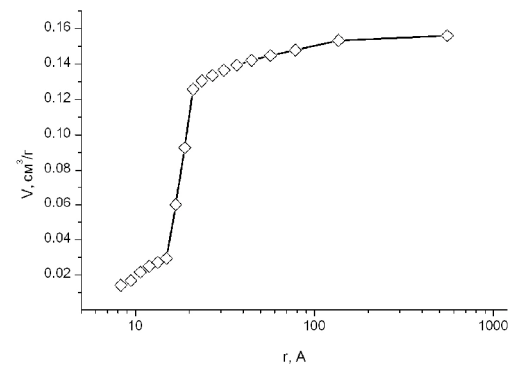
а)



б)



в)



г)

Рис. 1. Ізотерма адсорбції азоту (а), розподіл пор за розміром (б), залежність питомої площі поверхні від радіуса пор (в), залежність об'єму пор від радіуса (г).

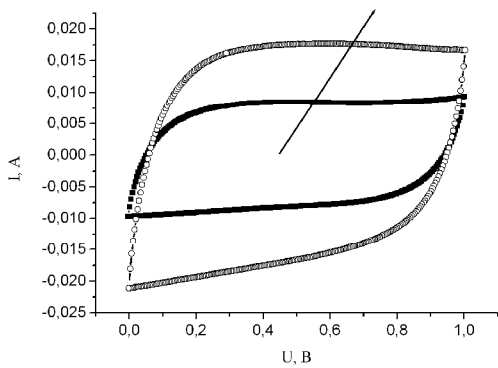
Питома площа поверхні обчислювалася за допомогою багатоточкового методу ВЕТ при лінійному графіку залежності $1/[W(P_0/P)-1]$ від P/P_0 в діапазоні ізотермі адсорбції для відношення P/P_0 в межах від 0,05 до 0,35. Загальний об'єм пор з радіусом меншим за 152,43 нм визначався при тиску насичення, $P/P_0 = 0,99$. Середній діаметр пор обчислювався згідно методу Horvath-Kawazoe. У табл. 1 наведені структурно-адсорбційні характеристики НВМ.

Електрохімічні дослідження вуглецевих матеріалів проводили в 0,5М, 1М, 2М, 3М та насиченому водних розчинах солі Li_2SO_4 . Циклічні

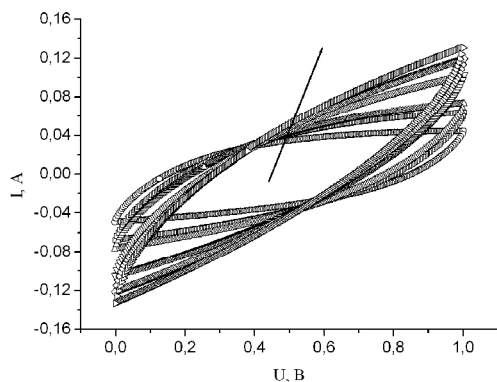
Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Параметр	НВМ
Площа поверхні Multipoint ВЕТ, $S_a (\text{M}^2 \cdot \text{z}^{-1})$	800
Загальний об'єм пор, $V_{\text{заг}} (\text{cm}^3 \cdot \text{z}^{-1})$	0,4179
Об'єм мікропор, $V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{z}^{-1})$	0,2962
Площа поверхні мікропор, $S_m (\text{M}^2 \cdot \text{z}^{-1})$	722,5
Середній діаметр пор, $D_{\text{HK}} (\text{A})$	7,224



а)



б)

Рис. 2. Циклічні вольтамперограми НВМ у 2М водному розчині Li_2SO_4 . Швидкості сканування а) 1, 2 мВ/с, б) 5, 8, 10, 20, 30, 40 мВ/с, (стрілочка вказує на напрямок збільшення швидкості сканування s).

вольтамперограми електрохімічних конденсаторів в даних електролітах представлено на рис. 2.

При малих швидкостях сканування всі криві в п'яти електролітах мають симетричну наближену до прямокутної форму без піків, що відповідають за протікання окисно-відновних процесів у даній системі. Дана форма кривих типова для ємнісної поведінки ЕК. При збільшенні швидкості сканування відбувається відхилення від ідеальної прямокутної форми внаслідок зменшення часу переміщення сольватованих іонів вздовж робочих пор.

Для вивчення ємнісної поведінки НВМ в даних електролітах досліджувалась залежність його питомої ємності від швидкості зміни потенціалу комірки (рис. 3). З рисунка слідує, що при низьких швидкостях сканування (до 5 мВ/с) вуглецевий матеріал у насиченому водному розчині солі Li_2SO_4 володіє найбільшою питомою ємністю, яка пов'язана з максимальною концентрацією іонів електроліту і низькою швидкістю заряду, що забезпечує достатній час для формуванням ПЕШ. При збільшенні швидкості сканування (від 5 до 30 мВ/с) максимальною ємністю володіє вуглецевий матеріал у 3М водному розчині солі Li_2SO_4 , в якому, на нашу думку, досягається оптимальне співвідношення між концентрацією іонів електроліту та їх рухливістю, що забезпечує максимальну ємність ПЕШ. При збільшенні швидкості сканування понад 10 мВ/с для всіх зразків спостерігається зменшення питомої ємності, що можна пояснити малою рухливістю іонів в межах певних мікропор. У досліджуваному вуглецевому матеріалі є недостатня кількість транспортних пор, які забезпечують вільний доступ іонів електроліту до мікропор, а об'єм мікропор радіусом 1,8 - 2,2 нм складає 70 % від загального об'єму пор. Тому при високих швидкостях сканування збільшується кількість мікропор, в яких ПЕШ не в змозі сформуватися повністю, що і є причиною зменшення питомої ємності НВМ при високих заряд/розрядних швидкостях.

Різкий спад напруги при сталому струмі розряду

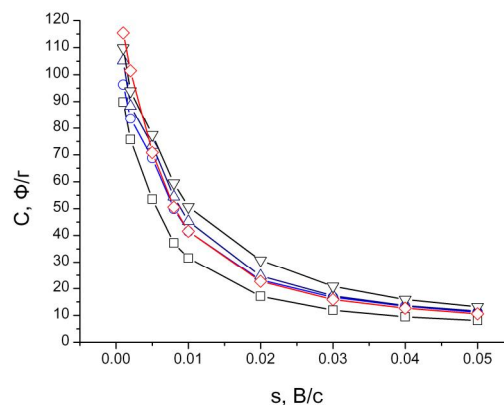


Рис. 3. Залежність питомої ємності НВМ у водному розчині Li_2SO_4 від швидкості сканування для електролітів різної молярності: 0,5 М —□—, 1 М —○—, 2 М —Δ—, 3 М —▽— насичений —◇—.

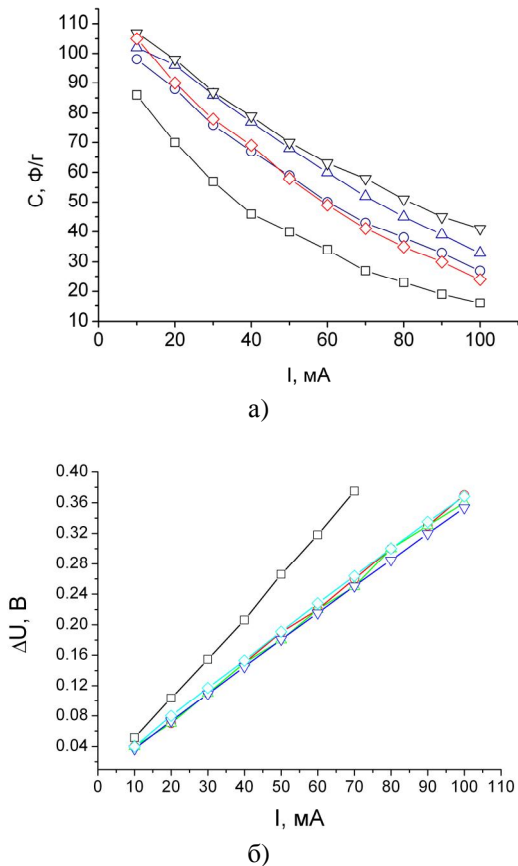


Рис. 4. Залежність питомої ємності НВМ (а) та спаду напруги (б) від розрядного струму в водному розчині Li_2SO_4 для електролітів різної молярності: 0,5 М —□—, 1 М —○—, 2 М —△—, 3 М —▽—, насичений —◇—.

показує наявність омичного опору суперконденсатора. Згідно [6], спад напруги $\Delta U_R = IR$ визначається як точка перетину між кривою напруги, що лінійно екстраполюється, і віссю часу миттєво після закриття розрядного кола. Якщо спад напруги перевищує 20 % від максимальної, тоді струм розряду повинен бути понижений в два, п'ять чи десять раз. На рис. 4 наведено залежність питомої ємності НВМ та спад напруги від прикладеного струму розряду. Для всіх зразків питома ємність зменшується із зростанням розрядного струму (рис. 4,а), максимальний робочий розрядний струм

становить до 50 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20 % максимальної напруги.

Висновки

Згідно даних потенціодинамічних та гальваностатичних досліджень встановлено, що питома ємність вуглецевих матеріалів залежить від їх електрохімічно доступної площі поверхні, яка приймає участь у формуванні ПЕШ. Структура вуглецевих пор та молярність електроліту є важливим фактором, який впливає на величину ємності та загальний опір електрохімічного конденсатора. Встановлено, що оптимальним є використання 3М водного розчину солі Li_2SO_4 , що забезпечує питому ємність вуглецевих матеріалів в межах 80 – 110 F/g при розрядних струмах 10 – 50 мА.

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

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Вишиванюк М.В. – кандидат економічних наук, доцент;

Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Іванічок Н.Я. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Кузущин М.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

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

Мерена Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Лісовський Р.П. – кандидат фізико-математичних наук, м.н.с. спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок;

Гамарник А.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики.

- [1] Conway B. E. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications / Conway B. E. – N. Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 698 p. (1999).
- [2] Wang Y-G. A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ aqueous system / Yong-Gang Wang, Yong-Yao Xia // Electrochemistry Communication. Vol. 7, pp. 1138-1142 (2005).
- [3] The application of porous carbon material in hybrid capacitor system / I. M. Budzyulyak, N. J. Ivanichok, R. P. Lisovskiy, V. I. Mandzyuk, R. I. Merena, B. I. Rachiy. // Ukrainian-German symposium on physic and chemistry of nanostructures and on nanobiotechnology. – Berezove the Crimea, Ukraine. 6-10 September. p. 38 (2010).
- [4] Б.І. Рачій Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.18 “Фізика і хімія поверхні” / Б.І. Рачій. – Івано-Франківськ, 20 с. (2010).

- [5] Патент N 45576A. Україна. МКП7 H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00. Молекулярний накопичувач енергії / Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К. Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника; заявлено 23.01.2001; опубліковано 15.04.2002, Бюл. № 4.
- [6] P. Kurzweil AC Impedance Spectroscopy – a powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources / P. Kurzweil // Proceedings The 12-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida (USA). Vol. 14, pp. 18–32 (2004).
- [7]

I.M. Budzulyak¹, M.V. Vyshyvanyuk¹, B.I. Rachiy¹, N.Y. Ivanichok¹, M.M. Kuzyshyn¹,
V.I. Mandzyuk¹, R.I. Merena¹, R.P. Lisovsky¹, A.M. Gamarnuk²

The Effect of Structural Characteristics of Nanoporous Carbon Material on Electrochemical Properties of C / LI₂SO₄ / C Capacitor Systems

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Street, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*
²*Ivano-Frankivsk National Medical University, 2 Galitska Street, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The effect of the structural characteristics of nanoporous carbon material on its electrochemical behavior in water electrolyte is explored in given article. The optimal concentration of lithium sulfate water solution is set that provide the maximal specific energy characteristics of C / LI₂SO₄ / C capacitor systems.

Keywords: nanoporous carbon material, electrochemical supercapacitor, electric double layer