ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 387-390

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 387-390

PACS: 84.32.Tt

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена

Температурна залежність експлуатаційних характеристик суперконденсаторів

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

Проведено дослідження температурної залежності питомих характеристик електрохімічних конденсаторів (ЕК), ємність яких забезпечується подвійним електричним шаром (ПЕШ). Встановлено, що в температурному діапазоні -30 – +50°С ЕК придатні для використання без особливих змін їх експлуатаційних характеристик.

Ключові слова: електрохімічний конденсатор; подвійний електричний шар.

Стаття поступила до редакції 15.01.2004; прийнята до друку 07.04.2004.

I. Вступ

Напрямки та шляхи удосконалення конденсаторів, що працюють на основі заряду/розряду подвійного електричного шару завжди пов'язувалися зі спробами збільшення їх питомої електричної ємності та зменшення внутрішнього опору [1,2]. Розвиток електроніки дозволив зменшити вимоги до величини розрядної напруги конденсаторів, але суттєво посилив їх до питомої ємності, діапазон значень якої найновіші досягнення конденсаторобудування можуть покрити тільки частково. І хоча конденсатори, ємність яких забезпечується ПЕШ, що утворюється на межі розділу електрод/електроліт, дали змогу в десятки тисяч разів перевищити питомі значення ємності класичних конденсаторних систем, постають проблеми їх використання в екстремальних умовах. Зокрема, постає проблема стабільності їх роботи при різних температурних режимах, зважаючи на той факт, що в діапазоні температур, в якому використовувані електроліти не киплять і не замерзають, вони крім того повинні володіти якомога меншим питомим опором та високою напругою дисоціації.

II. Експеримент

Нами досліджувалася температурна залежність питомих характеристик ЕК, електролітом для яких служив 33 % водний розчин КОН, який є найбільш вживаним електролітом для даних цілей, через свій відносно малий питомий опір та хімічну інертність до нікелю і нержавіючої сталі, які служать матеріалом для корпусів конденсаторів. Дослідження температурної залежності питомої електропровідності матеріалу електроду, що представляв собою суміш нанопористого вуглецю, струмопровідної добавки (графіт фірми "Lonza" – KS-15) і зв'язуючого матеріалу (тефлон) у співвідношенні 75:20:5 вагових відсотків, проводилися на зразках циліндричної форми, які були виготовлені шляхом пресування даної суміші при тиску 100 атм.; на яких після просочування електролітом були проведені виміри провідності (опору) за схемою показаною на рис. 1.

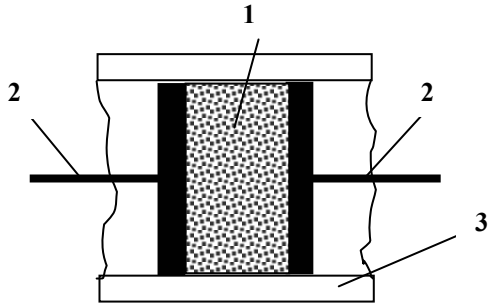

Рис. 1. Спресований матеріал електроду 1 затиснутий між двома струмовідводами 2 в кварцовій трубці 3.

Одна частина отриманих зразків була просочена 33 % водним розчином КОН протягом 24 год., а друга частина була просочена вказаним електролітом за допомогою методу термовакуумної обробки [3].

Суть даного методу полягає в нагріванні зразків у вакуумній камері (рис. 2) з залишковим тиском не більшим ніж 10^{-2} мм. рт. ст. при температурі 400 °С. Термовакуумна обробка тривала протягом 1 год., після чого зразки охолоджувалися в режимі виключеної пічки при постійній відкачці до кімнатної температури та заливалися вказаним розчином КОН.

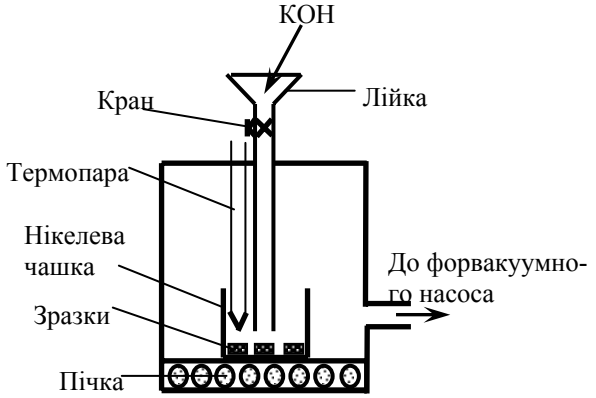

Рис. 2. Схема установки для здійснення термовакуумної обробки

Крім того були виготовлені ЕК типорозміру "2525" з додатковою герметизацією корпусів шляхом просочування електроізоляційної прокладки розчином гудрону в толуолі. Дослідження їх ємності і питомого опору здійснювалось на спеціальній установці із застосуванням термостата ТС-80МУ42 і камери тепла і холоду ТК-1. Усі виміри проводилися при струмах зарядки і розрядки рівних 50 мА; напруга на затискачах елементу становила 1 В; максимальна кількість заряд-розрядних циклів – $3\cdot10^3$.

III. Результати та обговорення

На рис. 3 представлено результати вимірювання електропровідності підготовлених вказаним чином

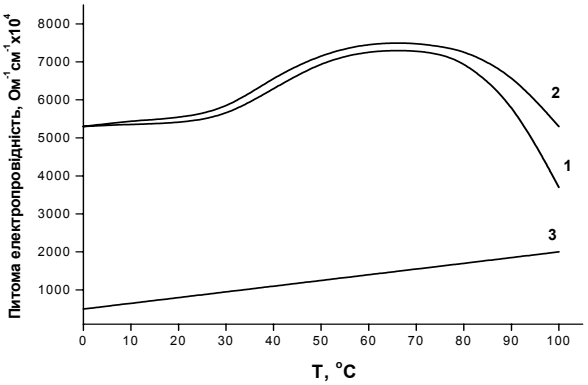

Рис. 3. Температурна залежність питомої електропровідності досліджуваних зразків: 1 – просочених 33% розчином КОН протягом 24 год.; 2 – просочених з допомогою термовакуумної обробки; 3 – непросочений зразок.

зразків. Проведені дослідження показали, що провідність системи активований вуглецевий матеріал (нанопористий вуглець)-розчин КОН зростає після проведення термовакуумної обробки. Очевидно це пов'язано з тим, що при нагріванні до температури 400°С відбувається десорбція неконтрольованих домішок з пор вуглецю і, таким чином, величина контактної поверхні активованого матеріалу і електроліту стає значно більшою ніж у випадку звичайного просочування шляхом витримки зразків у розчині КОН протягом 24 год.

Отримані дані поведінки системи нанопористий вуглець-водний розчин КОН були використані нами для дослідження температурної залежності ємності та внутрішнього опору ЕК з метою встановлення граничних температур, при яких дані конденсатори можна експлуатувати. На рис. 4 показано характерні залежності ємності від температури для ЕК, електроди яких було виготовлено на основі різних матеріалів. Встановлено, що в межах від – 40 °С до 0 °С хід залежності ємності від температури для вибраних матеріалів практично однаковий, що свідчить про домінуючу роль впливу температури на ємність через електроліт (в нашому випадку 33 % розчин КОН у воді). Істотне зменшення ємності ЕК відбувається при температурі – 30 °С, тобто при температурі, яка по абсолютній величині менша ніж температура замерзання розчину електроліту. Це свідчить про те, що електроліт, знаходячись в порах вуглецю має нижчу температуру замерзання ніж у звичайних умовах.

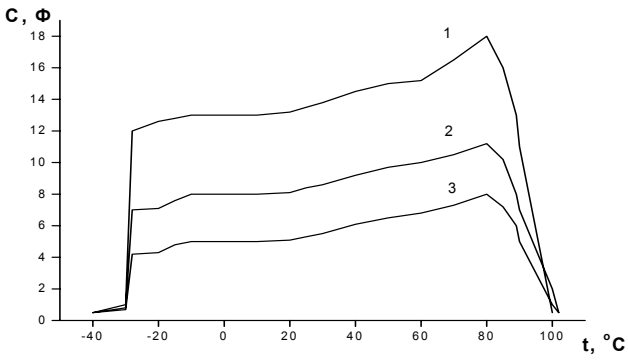

Рис. 4. Температурна залежність ємності конденсаторів типорозміру "2525", електроди яких виготовлено на основі нанопористого вуглецю отриманого з:
1 – стиролдивінілбензольного сополімеру;
2 – фенолфоральдегідних смол;
3 – фруктових кісточок.

Нагрівання ЕК в межах від 20 до 50 °С приводить до зростання ємності на 10-15 % (рис. 4) для всіх досліджуваних матеріалів. Це, очевидно, пов'язано з тим, що при нагріванні електроліту збільшується рухливість іонів і за рахунок цього зростає можливість змочування пор. Багаторазовий нагрів ЕК у вказаних межах не змінює величини їх ємності і опору. Подальше збільшення температури приводить до короткочасного збільшення ємності (на 30-35 % при температурі 85°С), проте вже через 2–3 год експлуатації відбувається швидке і незворотне

зменшення ємності до величини, що рівна 5-10 % від її початкового значення (рис. 5). Це пов'язано з тим,

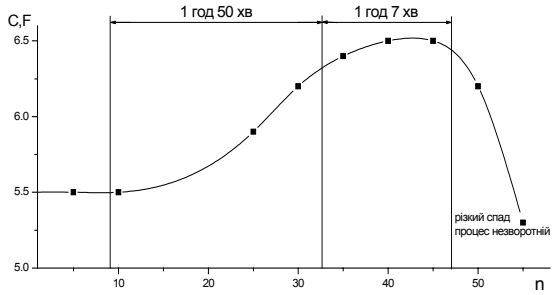

Рис. 5. Залежність ємності ЕК в корпусах 2025 від кількості циклів при температурі 80^0C

що при температурах > 50 °C відбувається інтенсивне випаровування електроліту, внаслідок чого змінюється концентрація електроліту, а створюваний парами тиск призводить до розгерметизації корпусу ЕК. Поведінка внутрішнього опору ЕК в залежності від температури представлена на рис. 6.

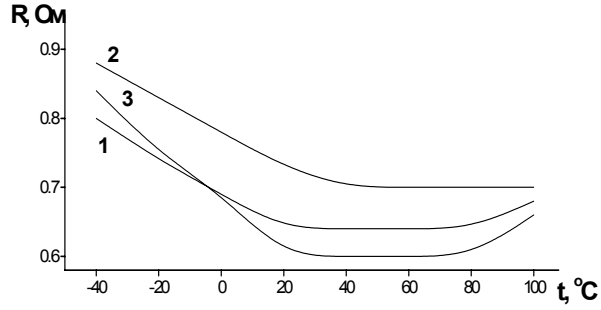

Рис. 6. Температурна залежність опору конденсаторів типорозміру "2525", електроди яких виготовлено на основі нанопористого вуглецю отриманого з:
1 – стиролдивінілбензольного сополімеру;
2 – фенолфоральдегідних смол;
3 – фруктових кісточок.

Очевидно, що кулонівська ефективність $K = C_р / C_з$, яка для вибраних матеріалів практично рівна 1 при 20-50 °C (рис. 7), також істотно залежатиме від температури, так як зростання температури може ініціювати хімічні реакції, а отже величина *K* буде зменшуватися при великій (~10^4) кількості циклів [3]. Нами досліджувалась така залежність для конденсаторів типорозміру "2525" з використанням електродів із нанопористого вуглецю, отриманого шляхом карбонізації та активації фруктових кісточок. На рис. 7 показана залежність кулонівської ефективності таких конденсаторів від кількості циклів для різних температур. Як бачимо, величина *K* є стабільною для температур до 50 ºC, тоді як подальше зростання температури істотно понижує *K* і робить конденсатори непридатними для використання при таких температурах. Ймовірно, що при температурі *T* > 50 ºC, поряд з випаровуванням

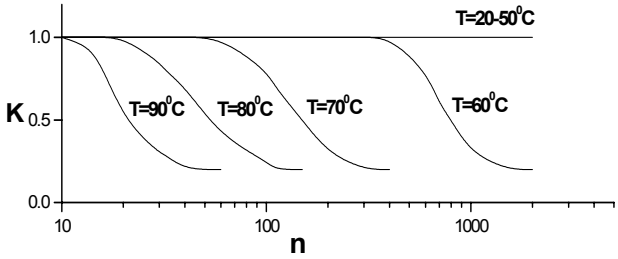

Рис. 7. Залежність кулонівської ефективності суперконденсаторів типорозміру "2525" від кількості циклів для різних температур.

води мають місце окисно-відновні хімічні реакції, які й призводять до залежностей, що спостерігаються на графіку.

IV. Висновки

Встановлено, що при температурних режимах від – 30 °C до 50 °C ЕК, що працюють за рахунок ПЕШ, придатні для використання без особливих змін їх експлуатаційних властивостей. У всіх інших випадках (t < – 30 °C, t > 50 °C) відбуваються незворотні зміни властивостей і руйнування даних пристроїв, що пов'язано в основному із впливом температури на властивості електроліту. Також показано, що кулонівська ефективність є стабільною для температур до 50 ºC, тоді як подальше зростання температури істотно понижує її, тому їх використання при таких температурах не є можливим.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Будзуляк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Григорчак І.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник;
Лісовський Р.П. – молодший науковий співробітник;
Мерена Р.І. – аспірант.

[1] І.І. Григорчак. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія,* **1** (2000).
[2] R. Kotz, M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*, **45**(15-16), pp. 2483-2498 (1999).
[3] *Патент № 45576А,* Україна МКП7 H01G2/00 Молекулярний накопичувач енергії. Будзуляк І. М., Григорчак І. І., Миронюк І. Ф., Остафійчук Б. К. Заявлено 23.01.2001. Опубліковано 15.04.2002. Бюлетень № 4 (2001).

B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, I.I. Grigorchak, I.F. Myroniuk, R.P. Lisovskyy, R.I. Merena

Temperature Dependence of Operating Characteristics of Supercapacitors

Precarpathion University named after V. Stefanyk,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Researches of temperature dependence of specific characteristics of electrochemical capacitors (EC), the capacity of which is provided by a double electric layer (DEL), are explored. It is set, that EC suitable for the use without the special changes of their operating characteristics in a temperature range -30 – +50°C.

Keywords: electrochemical capacitors; double electric layer.