ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 836-839

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 836-839

PACS: 84.32.Tt

ISSN 1729-4428

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

Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою

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

Проведено дослідження залежності питомих характеристик електрохімічних конденсаторів (ЕК), електроди яких виготовлено на основі активованих вуглецевих матеріалів (АВМ), від режимів високотемпературної обробки (ВТО) даних АВМ в потоці повітря. Встановлено, що такий спосіб обробки є універсальним і незалежно від сорту АВМ призводить до зростання питомої ємності ЕК на 35 - 75 %, без значних змін їх внутрішнього опору.

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

Стаття поступила до редакції 1.09.2004, прийнята до друку 20.10.2004.

I. Вступ

Як відомо для виготовлення електрохімічних конденсаторів (ЕК), які працюють за рахунок подвійного електричного шару (ПЕШ), використовують активовані вуглецеві матеріали із значеннями площі активної поверхні в межах 1500-2000 $м^2/г$ [1]. Вплив топології та фізичної природи цієї поверхні на експлуатаційні характеристики ЕК досліджувався в ряді робіт [2,3], де показано, що найбільш істотний вплив на дані характеристики спричиняє розмір робочих пор та співвідношення між їх об'ємом та об'ємом транспортних пор. Проте при отриманні АВМ, як правило, не вдається отримати пори оптимального діаметру для вибраного електроліту (наприклад 1,5 - 2 нм для водного розчину КОН). Тому досліджуються різноманітні способи модифікації АВМ, зокрема з використанням різних реагентів в поєднанні з високотемпературною обробкою [2].

Метою даної роботи було проведення експериментальних досліджень впливу високотемпературної обробки АВМ на повітрі без присутності пороутворювача на експлуатаційні характеристики ЕК, електроди яких формуються на основі даного АВМ.

II. Експеримент

В ході експерименту вихідний АВМ, поміщений в кювету з нержавіючої сталі, нагрівався в діапазоні температур 100 - 800ºС на повітрі. В залежності від температури нагріву та часу, протягом якого проводився нагрів, визначалася питома ємність ЕК, сформованих на базі модифікованого АВМ. Експерименти проводилися на: 1 – АВМ, який було отримано активаційною карбонізацією природної сировини (фруктових кісточок) (ВК), 2 – АВМ, отриманий із фруктових кісточок з наступною хімічною активацією (ВКХА), 3 – АВМ, отриманий активаційною карбонізацією фенолформальдегідних смол (АУСфер). Дані матеріали нагрівалися в муфельній пічці до заданої температури з швидкістю 10ºС/хв., охолодження здійснювалося в режимі виключеної пічки. Виміри ємності проводилися на ЕК в корпусах типорозміру "2325" з додатковою їх герметизацією шляхом просочування електроізоляційної прокладки розчином гудрону в толуолі. Електроди ЕК формувалися у формі ламельок із суміші досліджуваного АВМ, струмопровідної добавки (ацетиленова сажа, графіт KS -15 фірми "Lonza") та зв'язуючого матеріалу (фторпласт) у співвідношенні 75 : 20 : 5 вагових відсотків. Електролітом служив 30 % водний розчин КОН + 0,3 % водний розчин LiOH. Дослідження ємності і питомого опору таких конденсаторів здійснювалось на спеціально сконструйованій

установці, яка дозволяє проводити зарядно-розрядні процеси при заданому з точністю до 2 % струмі. Усі виміри проводилися при струмах заряду і розряду рівних 50 мА; напруга на затискачах елементу становила 1 В; максимальна кількість заряд-розрядних циклів – $3 \cdot 10^3$.

Потенціодинамічні дослідження проводились на потенціо/гальваностаті AUTOLAB PGSTAT100 з швидкістю розгортки потенціалу від 1 до 0,1 мВ/с.

III. Результати та обговорення

На рис. 1 представлено залежності питомої ємності ЕК для трьох різних АВМ (ВК, ВКХА і АУСфер) від температури та часу обробки. Результати проведених досліджень показали, що питома ємність ЕК досягає свого максимуму при температурі ВТО 400 - 500 ºС і часі витримки 40-45 хв. Природно припустити, що при вказаних параметрах процесу (час, температура) високотемпературної обробки формується система пор з оптимальним співвідношенням між об'ємними долями ультрамікропор (> 0,7 нм), мікропор (0,7 - 2 нм), мезопор (2 - 20 нм) і макропор (> 20 нм), яке складає 15 : 40 : 20 : 25. Крім того, оптимізується розподіл робочих пор за їх діаметром, так що різкий максимум такого розподілу припадає на $d_{еф.}$ = 1,5-2 нм, що, як відомо [1], істотно підвищує ємність ЕК на основі АВМ, в якому реалізується такий розподіл, що і спостерігається на експерименті. Зокрема, обробка АВМ при температурі 450 - 500 ºС на протязі 40 хв. призводить до зростання питомої ємності конденсаторів, що працюють за принципом заряду/розряду ПЕШ, сформованих на основі модифікованих АВМ, на 35 - 75 % при фактичній незмінності його внутрішнього опору.

На рис. 2 представлено зарядно-розрядні криві, що характеризують поведінку ЕК з двома електродами на основі АВМ типу АУСфер, які отримані на вищезазначеній установці до і після проведення ВТО при температурі 500 °С і часі витримки 40 хв. Як видно з цих кривих ємність конденсатора, електроди якого виготовлено на основі АВМ типу АУСфер, підданого ВТО зростає приблизно на 75 %.

На рис. 3 представлено потенціодинамічні криві, записані з швидкістю розгортки потенціалу 0,01 В/с, для ЕК сформованого на основі не модифікованого АВМ АУСфер (крива 1) та для ЕК сформованого на

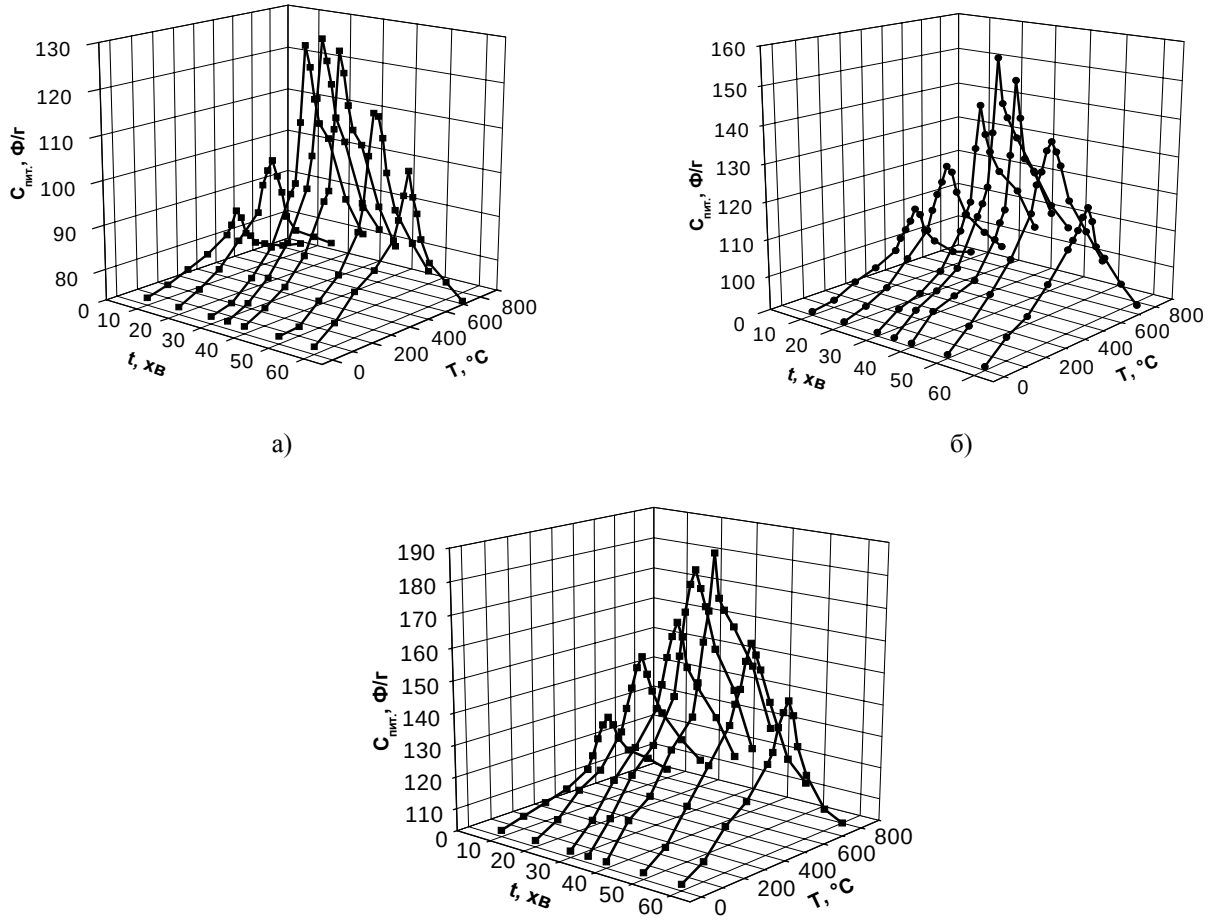
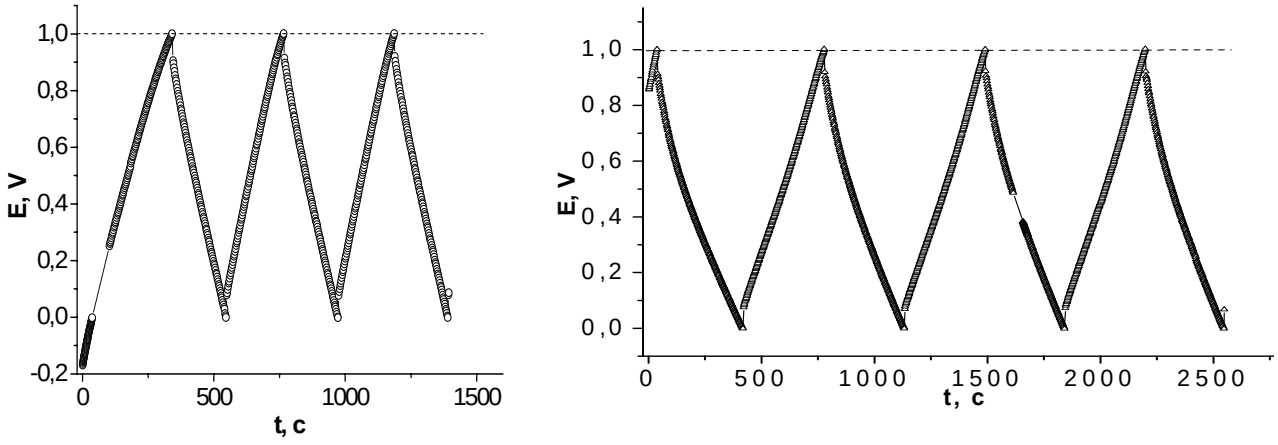


Рис. 1. Діаграми залежності питомої ємності ЕК від часу та температури доактивації трьох різних АВМ: а) ВК; б) ВКХА; в) АУСфер.



а) б)

Рис. 2. Вигляд зарядно-розрядних кривих, що характеризують поведінку ЕК з двома електродами на основі АВМ типу АУСфер: а) до високотемпературної доактивації ($C_{пит.}$ = 105,56 Ф/г); б) після високотемпературної доактивації при температурі 500°С і часі витримки 40 хв. ($C_{пит.}$ = 188,89 Ф/г).

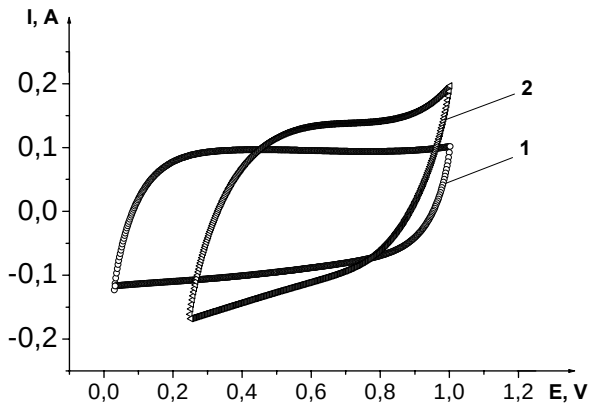


Рис. 3. Потенціодинамічні криві, отримані для ЕК з двома електродами на основі АВМ типу АУСфер: 1 – до високотемпературної доактивації ($C_{пит.}$ = 111 Ф/г); 2 – після високотемпературної доактивації при температурі 500°С і часі витримки 40 хв. ($C_{пит.}$ = 188 Ф/г).

основі відпаленого АВМ АУСфер (крива 2) з використанням водного електроліту (30 % розчин КОН + 0,3% LiOH у воді). З аналізу отриманих даних слідує, що проведення високотемпературної обробки даного матеріалу сприяє збільшенню питомої ємності відповідних ЕК з 111 Ф/г для вихідного матеріалу до 188 Ф/г для матеріалу після ВТО, що підтверджує результати наведені вище. Характер кривої 2 також свідчить про наявність електрохімічних процесів на межі розділу електрод/електроліт та їх вклад у величину питомої ємності ЕК. Такий вигляд циклічної вольтамперограми (рис. 3, крива 2) властивий для ЕК в яких відбуваються окисно-відновні реакції. Очевидно високотемпературна обробка сприяє не тільки формуванню системи пор з оптимальним співвідношенням між об'ємними долями ультрамікропор, мікропор, мезопор і макропор, але і прищепленню функціональних груп (COOH, > C = H, OH), які сприяють протіканню окисно-відновних фарадеївських реакцій, в яких вони приймають участь.

IV. Висновки

Експериментально доведено, що шляхом високотемпературної обробки на повітрі без присутності пороутворювача можна впливати на розподіл робочих пор за їх діаметрами, а отже і оптимізувати даний розподіл під вибраний електроліт. Крім того, модифікація активованого вуглецевого матеріалу вказаним чином дає змогу досягти відповідного співвідношення між об'ємними долями робочих мікропор (0,7-2 нм) і транспортних пор (> 20 нм).

Встановлено, що питома ємність електрохімічних конденсаторів сформованих на основі модифікованого АВМ істотно зростає (35 - 75 %) в порівнянні з вихідним матеріалом.

Потенціодинамічні дослідження показують, що в електрохімічному конденсаторі, що базується на модифікованому АВМ, мають місце окисно-відновні реакції, які істотно впливають на їх ємність.

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

[1] І.І. Григорчак. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія,* **1** (2000).
[2] M. Endo, E. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii. High power electric double layer capacitor // *Carbon Science,* **1**(3), pp. 117-128 (2001).
[3] Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк. Электрохимические конденсаторы // *Электрохимия*, **31**(9), сс. 1043-1068 (2002).

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

Research of Descriptions of the Electrochemical Capacitors, Formed on the Basis of the Activated Carbon Modified by High Temperature Treatment

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

Researches of specific characteristics dependence of electrochemical capacitors (EC), the electrodes of which are made on the basis of the activated carbon materials (ACM), are realized, from the regimes of high temperature treatment (HTT) of such ACM in the air flow. It is set, that such method of treatment is universal and regardless of sort ACM results in growth of specific capacity EC on 35 - 75 %, without the considerable changes of their internal resistance.